

# Estudo termodinâmico experimental de compostos derivados do benzeno e de heterocíclicos azotados

Ana Rita Rocha Pinheiro de Almeida Figueira

Doutoramento em Química

Departamento de Química e Bioquímica

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

2013

## Orientador

Manuel João dos Santos Monte

Professor Associado do Departamento de Química e Bioquímica

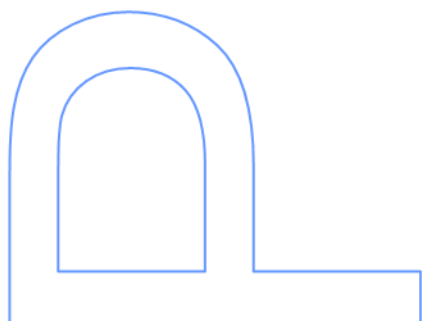
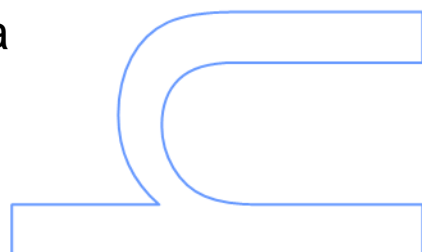
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

## Co-orientador

Maria Agostinha Ribeiro Matos

Professora Associada do Departamento de Química e Bioquímica

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto





*Às minhas queridas*

*Em Memória do Professor Manuel A. V. Ribeiro da Silva*





## RESUMO

Neste trabalho efetuou-se o estudo termodinâmico de 40 compostos derivados de benzeno (15 benzamidas, 13 metil benzoatos, oito ácidos aminobenzóicos substituídos e quatro fenóis) e de 10 compostos heterocíclicos azotados (sete imidazóis, um pirazol e duas nicotinamidas).

Cada um destes compostos foi estudado por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) tendo em vista a deteção de transições de fase condensada e a determinação de valores de temperatura e entalpias de fusão. Foram também determinadas as suas pressões de vapor, a diferentes temperaturas, usando um método estático baseado em manómetros de capacitância e/ou o método de efusão de Knudsen. Os resultados obtidos permitiram calcular, à temperatura de 298.15 K, entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão de todos os compostos e de vaporização padrão, para alguns deles. A partir das entalpias de sublimação determinadas, estimaram-se valores de entalpias de ligação intermolecular de hidrogénio N-H...O em algumas benzamidas, O-H...O nos ácidos benzóicos correspondentes aos metil benzoatos estudados e N-H...N em imidazóis e no pirazol.

Através de calorimetria de combustão em bomba estática, determinaram-se as energias mássicas de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa) de 14 compostos, de modo a serem calculadas as entalpias molares de formação padrão, em fase cristalina, à temperatura de 298.15 K. Combinando esta propriedade com a entalpia molar de sublimação padrão, calcularam-se entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa desses compostos, para os quais se avaliou também a estabilidade termodinâmica através do cálculo da energia de Gibbs de formação padrão, nas fases cristalina e gasosa.

A volatilidade de todos os compostos estudados foi analisada considerando a influência de ambas as contribuições entálpica e entrópica para a energia de Gibbs molar de sublimação padrão.

Os resultados determinados neste trabalho, em conjunto com resultados publicados na literatura, possibilitaram o desenvolvimento de correlações que permitem estimativas de propriedades termodinâmicas de sublimação, vaporização e fusão de benzenos substituídos.

**Palavras-chave:** pressão de vapor, sublimação, vaporização, fusão, combustão, benzenos substituídos, heterocíclicos azotados, ligação intermolecular de hidrogénio, volatilidade, estimativa de pressões de vapor, entalpia, entropia.

## ABSTRACT

In this work it was performed a thermodynamic study of 40 substituted benzenes (15 benzamides, 13 methyl benzoates, eight substituted aminobenzoic acids and four phenols) and 10 nitrogen heterocyclic compounds (seven imidazoles, one pyrazole and two nicotinamides).

Differential scanning calorimetry was used to detect eventual crystalline phase transitions and for the determination of temperature and enthalpy of fusion of all the 50 compounds studied. The vapor pressures of those compounds were measured, at different temperatures, using a static method based on capacitance manometers and/or the Knudsen effusion method. The results obtained allowed the determination, at  $T = 298.15$  K, of the standard molar enthalpies, entropies and Gibbs energies of sublimation of all the compounds and of vaporization of some of them. From the determined enthalpies of sublimation, the enthalpies of intermolecular hydrogen bonds  $N-H\cdots O$ , in some benzamides,  $O-H\cdots O$ , in several benzoic acids, and  $N-H\cdots N$ , in imidazoles and in pyrazole, were estimated.

The standard ( $p^\circ = 0.1$  MPa), molar enthalpies of formation, in crystalline phase, at  $T = 298.15$  K, of 14 compounds were derived from the standard molar energies of combustion, measured by static-bomb combustion calorimetry. Combining the first of these thermodynamic properties with the standard molar enthalpy of sublimation, it was possible to calculate the standard molar enthalpy of formation in gaseous phase of the compounds. The thermodynamic stability of these compounds was evaluated by the Gibbs energy of formation, in crystalline and gaseous phases. The volatility of all the compounds studied was evaluated considering the influence of both enthalpic and entropic contributions for the standard molar Gibbs energy of sublimation.

The results determined in this study, together with results published in the literature, enabled the development of correlations in order to estimate thermodynamic properties of sublimation, vaporization and fusion of substituted benzenes.

**Keywords:** vapor pressure, sublimation, vaporization, fusion, combustion, substituted benzenes, nitrogen heterocyclic compounds, intermolecular hydrogen bond, volatility, vapor pressure estimation, enthalpy, entropy.

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Manuel João Monte, agradeço a solicitude e a clareza com que sempre respondeu às minhas dúvidas, o constante apoio e estímulo, a confiança e amizade, bem como a supervisão sempre atenta à evolução do trabalho. O seu saber e experiência foram cruciais para a concretização desta dissertação, em especial no que diz respeito aos métodos de estimativa que são propostos.

À Professora Maria Agostinha Matos agradeço a simpatia, a amabilidade, os preciosos conselhos, a nível pessoal, e as interessantes discussões de aspetos científicos, que muito contribuíram para a concretização deste trabalho.

Agradeço ao Professor Luís Belchior Santos, os conhecimentos transmitidos e a disponibilidade para ajudar a solucionar problemas de funcionamento de aparelhos utilizados durante a execução experimental.

À Professora Maria das Dores Ribeiro da Silva e à Professora Ana Reis agradeço o permanente incentivo, amizade e apoio manifestados.

À Dr<sup>a</sup> Ana Paula Carvalho agradeço a amizade e a disponibilidade para resolver diversos problemas laboratoriais.

Ao Sr. Carlos Torres agradeço o sempre competente apoio técnico na resolução de problemas em aparelhos utilizados durante a execução experimental deste trabalho.

Agradeço à Ana Filipa Santos a grande amizade, companheirismo e o precioso apoio no que diz respeito à técnica de calorimetria de combustão em bomba estática.

Às minhas queridas amigas e colegas de trabalho agradeço o companheirismo e a amizade, a partilha de conhecimentos e experiências e a forma como facilitaram a minha integração e a minha evolução pessoal e profissional. Manifesto a minha gratidão especialmente à Vera Freitas, Ana Luísa Ribeiro da Silva, Luísa Amaral, Juliana Oliveira, Inês Rocha e mais recentemente à Tânia Carvalho, pela partilha de proveitosas opiniões científicas e pelo constante apoio sempre demonstrado.

Agradeço, também, a todos os outros docentes, investigadores e colegas do Grupo de Energética Molecular, Colóides e Biointerfaces, a amabilidade com que sempre me trataram e a disponibilidade para me apoiar sempre que necessário.

Ao Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e ao Centro de Investigação em Química (CIQ-UP) agradeço as condições disponibilizadas para a execução deste trabalho.

À minha família e aos meus amigos de longa data agradeço a infindável paciência, o encorajamento, o apoio, a preocupação e o carinho constantes; fundamentais para a realização e conclusão deste trabalho.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia e ao Fundo Social Europeu, no âmbito do Quadro Comunitário de Apoio, agradeço a concessão de uma Bolsa de Doutoramento com a referência SFRH/BD/39210/2007 e o apoio financeiro que permitiu divulgar o meu trabalho em conferências científicas internacionais.



Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto  
Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto



# ÍNDICE GERAL

Resumo	V
Abstract	VI
Agradecimentos	VII
Índice Geral	IX
Índice de Tabelas	XXIII
Índice de Figuras	XLII
<b>1. Introdução</b>	<b>3</b>
1.1. Âmbito do trabalho	3
1.2. Objetivo do trabalho	8
1.3. Compostos estudados	8
Referências	13
<b>2. Métodos Experimentais</b>	<b>19</b>
2.1. Purificação e análise de pureza	22
2.1.1. Métodos de purificação dos compostos	22
2.1.2. Cromatografia gasosa	22
2.2. Análise térmica	24
2.2.1. Calorimetria diferencial de varrimento	24
2.2.2. Calibração e condições experimentais	25
2.3. Calorimetria de combustão em bomba estática	28
2.3.1. Introdução	28
2.3.2. Descrição do calorímetro de combustão	29
2.3.2.1. Bomba estática de combustão	29
2.3.2.2. Vaso Calorimétrico	30
2.3.2.3. Banho termostatzado	31
2.3.2.4. Procedimento experimental	33
2.3.3. Análise dos produtos da reação	34
2.3.3.1. Dióxido de carbono	34
2.3.3.2. Resíduos de carbono e ácido nítrico	35
2.3.4. Auxiliares de combustão	36
2.3.5. Fundamentos da técnica	36
2.3.5.1. Cálculo da variação de temperatura adiabática, $\Delta T_{ad}$	36
2.3.5.2. Calibração do calorímetro de combustão	41
2.3.5.3. Energia molar de combustão padrão	45
2.3.5.4. Entalpia molar de combustão e formação padrão, em fase condensada	46
2.3.5.5. Intervalo de incerteza	47
2.4. Determinação de pressões de vapor	50

2.4.1.	Introdução	50
2.4.2.	Equações de pressões de vapor	50
2.4.2.1.	Equação de Clausius-Clapeyron	50
2.4.2.2.	Equação de Clarke-Glew	54
2.4.2.3.	Equação de Antoine	55
2.4.3.	Métodos experimentais de determinação de pressões de vapor	56
2.4.3.1.	Métodos estáticos	56
2.4.3.2.	Métodos de saturação de gás (transpiração)	56
2.4.3.3.	Métodos de efusão	57
2.4.4.	Técnicas experimentais utilizadas no presente trabalho	57
2.4.4.1.	Efusão de Knudsen por perda de massa	58
2.4.4.1.1.	A instalação de efusão de Knudsen	65
A.	Sistema de vácuo	67
B.	Câmara de sublimação	67
C.	Medição e controlo de temperatura	67
D.	Células de efusão	69
E.	Modo de procedimento	70
2.4.4.2.	Manómetro de diafragma de capacitância	72
2.4.4.2.1.	Manómetro de diafragma de capacitância	72
2.4.4.2.2.	Descrição da instalação utilizada	75
A.	Manómetro de diafragma de capacitância	76
B.	Tubagem metálica termostaticada	76
C.	Célula e banho termostático	78
D.	Sistema de vácuo	79
E.	Sistema de aquisição de dados	80
F.	Modo de procedimento	80
2.4.4.2.3.	Teste ao funcionamento da instalação	82
	Referências	84
<b>3.</b>	<b>Resultados Experimentais</b>	<b>89</b>
3.1.	Introdução	91
3.1.1.	Entalpia de sublimação ou de vaporização padrão	91
3.1.2.	Entropia e energia de Gibbs de sublimação ou de vaporização padrão	94
3.1.3.	Entalpia de formação padrão	96
3.1.4.	Entropia e energia de Gibbs de formação padrão	97
3.2.	Benzamidas	98
3.2.1.	Benzamida	98
3.2.1.1.	Purificação e análise de pureza	98
3.2.1.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	98

3.2.1.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	99
3.2.1.4.	Capacidades caloríficas	101
3.2.1.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de subli-mação/vaporização padrão	101
3.2.2.	<i>N</i> -Metilbenzamida	102
3.2.2.1.	Purificação e análise de pureza	102
3.2.2.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	102
3.2.2.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	103
3.2.2.4.	Capacidades caloríficas	104
3.2.2.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	104
3.2.3.	<i>N,N</i> -Dimetilbenzamida	105
3.2.3.1.	Purificação e análise de pureza	105
3.2.3.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	105
3.2.3.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	106
3.2.3.4.	Capacidades caloríficas	107
3.2.3.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	107
3.2.4.	<i>o</i> -Fluorobenzamida	108
3.2.4.1.	Purificação e análise de pureza	108
3.2.4.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	108
3.2.4.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	109
3.2.4.4.	Capacidades caloríficas	111
3.2.4.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	112
3.2.5.	<i>m</i> -Fluorobenzamida	112
3.2.5.1.	Purificação e análise de pureza	113
3.2.5.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	113
3.2.5.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	114
3.2.5.4.	Capacidades caloríficas	116
3.2.5.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	116
3.2.6.	<i>p</i> -Fluorobenzamida	117
3.2.6.1.	Purificação e análise de pureza	117
3.2.6.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	117
3.2.6.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	118
3.2.6.4.	Capacidades caloríficas	119
3.2.6.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	119



3.2.7.	<i>o</i> -Aminobenzamida	119
3.2.7.1.	Purificação e análise de pureza	120
3.2.7.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	120
3.2.7.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	121
3.2.7.4.	Capacidades caloríficas	122
3.2.7.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão	122
3.2.7.6.	Energia mássica de combustão padrão	122
3.2.7.7.	Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa	123
3.2.7.8.	Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa	123
3.2.8.	<i>m</i> -Aminobenzamida	124
3.2.8.1.	Purificação e análise de pureza	124
3.2.8.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	124
3.2.8.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	125
3.2.8.4.	Capacidades caloríficas	126
3.2.8.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão	126
3.2.8.6.	Energia mássica de combustão padrão	127
3.2.8.7.	Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa	127
3.2.8.8.	Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa	128
3.2.9.	<i>p</i> -Aminobenzamida	128
3.2.9.1.	Purificação e análise de pureza	128
3.2.9.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	129
3.2.9.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	129
3.2.9.4.	Capacidades caloríficas	130
3.2.9.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão	130
3.2.9.6.	Energia mássica de combustão padrão	131
3.2.9.7.	Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa	131
3.2.9.8.	Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa	132
3.2.10.	<i>o</i> -Metilbenzamida	132
3.2.10.1.	Purificação e análise de pureza	132
3.2.10.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	133
3.2.10.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	133
3.2.10.4.	Capacidades caloríficas	134

3.2.10.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão	134
3.2.10.6. Energia mássica de combustão padrão	135
3.2.10.7. Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa	135
3.2.10.8. Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa	136
3.2.11. <i>m</i> -Metilbenzamida	136
3.2.11.1. Purificação e análise de pureza	136
3.2.11.2. Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	137
3.2.11.3. Determinação experimental de pressões de vapor	137
3.2.11.4. Capacidades caloríficas	138
3.2.11.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão	138
3.2.11.6. Energia mássica de combustão padrão	139
3.2.11.7. Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa	139
3.2.11.8. Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa	140
3.2.12. <i>p</i> -Metilbenzamida	140
3.2.12.1. Purificação e análise de pureza	140
3.2.12.2. Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	141
3.2.12.3. Determinação experimental de pressões de vapor	141
3.2.12.4. Capacidades caloríficas	142
3.2.12.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão	142
3.2.12.6. Energia mássica de combustão padrão	143
3.2.12.7. Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa	143
3.2.12.8. Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa	144
3.2.13. <i>o</i> -Metoxibenzamida	144
3.2.13.1. Purificação e análise de pureza	144
3.2.13.2. Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	145
3.2.13.3. Determinação experimental de pressões de vapor	145
3.2.13.4. Capacidades caloríficas	146
3.2.13.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão	146
3.2.13.6. Energia mássica de combustão padrão	147
3.2.13.7. Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa	147
3.2.13.8. Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa	148

3.2.14.	<i>m</i> -Metoxibenzamida	148
3.2.14.1.	Purificação e análise de pureza	148
3.2.14.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	149
3.2.14.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	149
3.2.14.4.	Capacidades caloríficas	150
3.2.14.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de subli-mação padrão	150
3.2.14.6.	Energia mássica de combustão padrão	151
3.2.14.7.	Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa	151
3.2.14.8.	Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa	152
3.2.15.	<i>p</i> -Metoxibenzamida	152
3.2.15.1.	Purificação e análise de pureza	152
3.2.15.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	153
3.2.15.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	153
3.2.15.4.	Capacidades caloríficas	154
3.2.15.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão	154
3.2.15.6.	Energia mássica de combustão padrão	155
3.2.15.7.	Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa	155
3.2.15.8.	Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa	156
3.3.	Metil benzoatos	156
3.3.1.	Metil <i>p</i> -metilbenzoato	156
3.3.1.1.	Purificação e análise de pureza	156
3.3.1.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	157
3.3.1.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	157
3.3.1.4.	Capacidades caloríficas	158
3.3.1.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	159
3.3.2.	Metil <i>o</i> -aminobenzoato	159
3.3.2.1.	Purificação e análise de pureza	159
3.3.2.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	160
3.3.2.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	160
3.3.2.4.	Capacidades caloríficas	161
3.3.2.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de vaporização padrão	161
3.3.3.	Metil <i>m</i> -aminobenzoato	162
3.3.3.1.	Purificação e análise de pureza	162

3.3.3.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	162
3.3.3.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	163
3.3.3.4.	Capacidades caloríficas	164
3.3.3.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	164
3.3.4.	Metil <i>p</i> -aminobenzoato	165
3.3.4.1.	Purificação e análise de pureza	165
3.3.4.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	165
3.3.4.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	166
3.3.4.4.	Capacidades caloríficas	168
3.3.4.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	168
3.3.5.	Metil <i>p</i> -(metilamino)benzoato	169
3.3.5.1.	Purificação e análise de pureza	169
3.3.5.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	169
3.3.5.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	170
3.3.5.4.	Capacidades caloríficas	172
3.3.5.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	172
3.3.6.	Metil <i>p</i> -(dimetilamino)benzoato	173
3.3.6.1.	Purificação e análise de pureza	173
3.3.6.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	173
3.3.6.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	174
3.3.6.4.	Capacidades caloríficas	176
3.3.6.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	176
3.3.7.	Metil <i>p</i> -fluorobenzoato	177
3.3.7.1.	Purificação e análise de pureza	177
3.3.7.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	177
3.3.7.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	178
3.3.7.4.	Capacidades caloríficas	179
3.3.7.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de vaporização padrão	179
3.3.8.	Metil <i>p</i> -clorobenzoato	179
3.3.8.1.	Purificação e análise de pureza	179
3.3.8.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	180
3.3.8.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	180
3.3.8.4.	Capacidades caloríficas	181

	3.3.8.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	182
3.3.9.	Metil <i>p</i> -bromobenzoato	182
	3.3.9.1. Purificação e análise de pureza	182
	3.3.9.2. Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	183
	3.3.9.3. Determinação experimental de pressões de vapor	183
	3.3.9.4. Capacidades caloríficas	184
	3.3.9.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	185
3.3.10.	Metil <i>p</i> -iodobenzoato	185
	3.3.10.1. Purificação e análise de pureza	185
	3.3.10.2. Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	186
	3.3.10.3. Determinação experimental de pressões de vapor	186
	3.3.10.4. Capacidades caloríficas	187
	3.3.10.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	188
3.3.11.	Metil <i>p</i> -hidroxibenzoato	188
	3.3.11.1. Purificação e análise de pureza	188
	3.3.11.2. Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	189
	3.3.11.3. Determinação experimental de pressões de vapor	189
	3.3.11.4. Capacidades caloríficas	191
	3.3.11.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	191
3.3.12.	Metil <i>p</i> -metoxibenzoato	192
	3.3.12.1. Purificação e análise de pureza	193
	3.3.12.2. Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	193
	3.3.12.3. Determinação experimental de pressões de vapor	194
	3.3.12.4. Capacidades caloríficas	195
	3.3.12.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	195
3.3.13.	Metil <i>p</i> -cianobenzoato	196
	3.3.13.1. Purificação e análise de pureza	196
	3.3.13.2. Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	196
	3.3.13.3. Determinação experimental de pressões de vapor	197
	3.3.13.4. Capacidades caloríficas	198
	3.3.13.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	199
3.4.	Fenóis	200
3.4.1.	<i>p</i> -Fluorofenol	200
	3.4.1.1. Purificação e análise de pureza	200

3.4.1.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	200
3.4.1.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	201
3.4.1.4.	Capacidades caloríficas	202
3.4.1.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	202
3.4.2.	<i>p</i> -Clorofenol	203
3.4.2.1.	Purificação e análise de pureza	203
3.4.2.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	203
3.4.2.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	204
3.4.2.4.	Capacidades caloríficas	205
3.4.2.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	205
3.4.3.	<i>p</i> -Bromofenol	206
3.4.3.1.	Purificação e análise de pureza	206
3.4.3.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	206
3.4.3.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	207
3.4.3.4.	Capacidades caloríficas	208
3.4.3.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	208
3.4.4.	<i>p</i> -Iodofenol	209
3.4.4.1.	Purificação e análise de pureza	209
3.4.4.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	209
3.4.4.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	210
3.4.4.4.	Capacidades caloríficas	211
3.4.4.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	211
3.5.	Ácidos aminobenzóicos	212
3.5.1.	Ácido 2-amino-3-metoxibenzóico	212
3.5.1.1.	Purificação e análise de pureza	212
3.5.1.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	212
3.5.1.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	213
3.5.1.4.	Capacidades caloríficas	214
3.5.1.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão	214
3.5.1.6.	Energia mássica de combustão padrão	214
3.5.1.7.	Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa	215
3.5.1.8.	Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa	215

3.5.2.	Ácido 2-amino-5-metoxibenzóico	216
3.5.2.1.	Purificação e análise de pureza	216
3.5.2.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	216
3.5.2.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	217
3.5.2.4.	Capacidades caloríficas	218
3.5.2.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão	218
3.5.2.6.	Energia mássica de combustão padrão	218
3.5.2.7.	Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa	219
3.5.2.8.	Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa	219
3.5.3.	Ácido 3-amino-4-metoxibenzóico	220
3.5.3.1.	Purificação e análise de pureza	220
3.5.3.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	220
3.5.3.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	221
3.5.3.4.	Capacidades caloríficas	222
3.5.3.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão	222
3.5.3.6.	Energia mássica de combustão padrão	222
3.5.3.7.	Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa	223
3.5.3.8.	Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa	223
3.5.4.	Ácido 3-amino-5-metoxibenzóico	224
3.5.4.1.	Purificação e análise de pureza	224
3.5.4.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	224
3.5.4.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	225
3.5.4.4.	Capacidades caloríficas	226
3.5.4.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão	226
3.5.4.6.	Energia mássica de combustão padrão	226
3.5.4.7.	Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa	227
3.5.4.8.	Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa	227
3.5.5.	Ácido 4-amino-3-metoxibenzóico	228
3.5.5.1.	Purificação e análise de pureza	228
3.5.5.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	228
3.5.5.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	229
3.5.5.4.	Capacidades caloríficas	230

3.5.5.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão	230
3.5.5.6.	Energia mássica de combustão padrão	230
3.5.5.7.	Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa	231
3.5.5.8.	Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa	231
3.5.6.	Ácido 2-amino-5-nitrobenzóico	232
3.5.6.1.	Purificação e análise de pureza	232
3.5.6.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	232
3.5.6.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	233
3.5.6.4.	Capacidades caloríficas	234
3.5.6.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão	234
3.5.7.	Ácido 3-amino-5-nitrobenzóico	235
3.5.7.1.	Purificação e análise de pureza	235
3.5.7.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	235
3.5.7.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	236
3.5.7.4.	Capacidades caloríficas	237
3.5.7.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão	237
3.5.8.	Ácido 4-amino-3-nitrobenzóico	237
3.5.8.1.	Purificação e análise de pureza	238
3.5.8.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	238
3.5.8.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	239
3.5.8.4.	Capacidades caloríficas	240
3.5.8.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão	240
3.6	Compostos heterocíclicos azotados	240
3.6.1.	Imidazol	240
3.6.1.1.	Purificação e análise de pureza	241
3.6.1.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	241
3.6.1.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	242
3.6.1.4.	Capacidades caloríficas	243
3.6.1.5.	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	243
3.6.2.	1-Metilimidazol	244
3.6.2.1.	Purificação e análise de pureza	244
3.6.2.2.	Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	245
3.6.2.3.	Determinação experimental de pressões de vapor	245



	3.6.2.4. Capacidades caloríficas	246
	3.6.2.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	247
3.6.3.	4,5-Dicloroimidazol	247
	3.6.3.1. Purificação e análise de pureza	248
	3.6.3.2. Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	248
	3.6.3.3. Determinação experimental de pressões de vapor	248
	3.6.3.4. Capacidades caloríficas	249
	3.6.3.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão	250
3.6.4.	4,5-Dicloro-1-metilimidazol	250
	3.6.4.1. Purificação e análise de pureza	251
	3.6.4.2. Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	251
	3.6.4.3. Determinação experimental de pressões de vapor	252
	3.6.4.4. Capacidades caloríficas	253
	3.6.4.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	254
3.6.5.	4,5-Dicianoimidazol	254
	3.6.5.1. Purificação e análise de pureza	254
	3.6.5.2. Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	255
	3.6.5.3. Determinação experimental de pressões de vapor	255
	3.6.5.4. Capacidades caloríficas	256
	3.6.5.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão	257
3.6.6.	4,5-Diciano-1-metilimidazol	257
	3.6.6.1. Purificação e análise de pureza	257
	3.6.6.2. Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	258
	3.6.6.3. Determinação experimental de pressões de vapor	258
	3.6.6.4. Capacidades caloríficas	259
	3.6.6.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	260
3.6.7.	1-Metilbenzimidazol	260
	3.6.7.1. Purificação e análise de pureza	261
	3.6.7.2. Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	261
	3.6.7.3. Determinação experimental de pressões de vapor	262
	3.6.7.4. Capacidades caloríficas	263
	3.6.7.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	263
3.6.8.	1-Metilpirazol	264
	3.6.8.1. Purificação e análise de pureza	264

3.6.8.2. Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	264
3.6.8.3. Determinação experimental de pressões de vapor	264
3.6.8.4. Capacidades caloríficas	265
3.6.8.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de vaporização padrão	265
3.6.9. Nicotinamida	266
3.6.9.1. Purificação e análise de pureza	266
3.6.9.2. Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	266
3.6.9.3. Determinação experimental de pressões de vapor	267
3.6.9.4. Capacidades caloríficas	268
3.6.9.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	268
3.6.10. <i>N,N</i> -dimetilnicotinamida	269
3.6.10.1. Purificação e análise de pureza	269
3.6.10.2. Análise térmica - calorimetria diferencial de varrimento	269
3.6.10.3. Determinação experimental de pressões de vapor	270
3.6.10.4. Capacidades caloríficas	271
3.6.10.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão	271
3.7. Ácido benzóico	272
Referências	275
<b>4. Discussão dos Resultados</b>	<b>281</b>
4.1. Introdução	283
4.2. Correlações entre propriedades termodinâmicas de sublimação, vaporização e fusão de benzenos substituídos	284
4.2.1. Propriedades termodinâmicas de sublimação	284
4.2.1.1. Influência do volume do átomo de halogéneo	284
4.2.1.2. Influência da temperatura de fusão	288
4.2.1.3. Influência dos grupos substituintes	295
4.2.1.4. Explicitação dos cálculos subjacentes à estimativa de pressões de vapor e de entalpias de sublimação	309
4.2.2. Propriedades termodinâmicas de vaporização e de fusão	313
4.2.3. Conclusões	322
4.3. Entalpias de ligação de hidrogénio	324
4.3.1. Estimativa da entalpia de ligações de hidrogénio $N-H\cdots O$	326
4.3.2. Estimativa da entalpia de ligações de hidrogénio $O-H\cdots O$	340
4.3.3. Estimativa da entalpia de ligações de hidrogénio $N-H\cdots N$	345
4.3.4. Conclusões	349
4.4. Análise das contribuições entálpicas e entrópicas para a volatilidade	350
4.4.1. Benzamidas	350

4.4.2.	Metil benzoatos	356
4.4.3.	<i>p</i> -Halofenóis	360
4.4.4.	Ácidos aminobenzóicos substituídos	362
4.4.5.	Compostos heterocíclicos azotados	365
4.5	Análise da estabilidade química por critérios termodinâmicos	369
4.5.1.	Isómeros da benzamida	369
4.5.2.	Isómeros do ácido aminometoxibenzóico	373
4.5.3.	Comparação das estabilidades das benzamidas e dos ácidos aminometoxibenzóicos	375
	Referências	376
	<b>Apêndice</b>	<b>383</b>
A1.	Equivalente energético do calorímetro de combustão	385
A2.	Massa volúnicas	386
A3.	Base de dados de propriedades de sublimação e temperaturas de fusão de benzenos substituídos	386
	Referências da tabela A3	408

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1.	Técnicas experimentais utilizadas no estudo termodinâmico de cada um dos compostos estudados neste trabalho	10
Tabela 2.1.	Características dos orifícios das células de efusão utilizadas no aparelho de efusão de Knudsen	70
Tabela 3.1.	Origem, purificação e análise de pureza da benzamida	98
Tabela 3.2.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da benzamida	98
Tabela 3.3.	Pressões de vapor de sublimação da benzamida determinadas por efusão de Knudsen	99
Tabela 3.4.	Pressões de vapor da benzamida determinadas pelo método estático	100
Tabela 3.5.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da benzamida, nas fases cristalina e líquida	101
Tabela 3.6.	Origem, purificação e análise de pureza da <i>N</i> -metilbenzamida	102
Tabela 3.7.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da <i>N</i> -metilbenzamida	102
Tabela 3.8.	Pressões de vapor da <i>N</i> -metilbenzamida determinadas pelo método estático	103
Tabela 3.9.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da <i>N</i> -metilbenzamida, nas fases cristalina e líquida	104
Tabela 3.10.	Origem, purificação e análise de pureza da <i>N,N</i> -dimetilbenzamida	105
Tabela 3.11.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da <i>N,N</i> -dimetilbenzamida	105
Tabela 3.12.	Pressões de vapor da <i>N,N</i> -dimetilbenzamida determinadas pelo método estático	106
Tabela 3.13.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da <i>N,N</i> -dimetilbenzamida, nas fases cristalina e líquida	107
Tabela 3.14.	Origem, purificação e análise de pureza da <i>o</i> -fluorobenzamida	108
Tabela 3.15.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da <i>o</i> -fluorobenzamida	109

Tabela 3.16.	Pressões de vapor de sublimação da <i>o</i> -fluorobenzamida determinadas por efusão de Knudsen	109
Tabela 3.17.	Pressões de vapor da <i>o</i> -fluorobenzamida determinadas pelo método estático	110
Tabela 3.18.	Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina	111
Tabela 3.19.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da <i>o</i> -fluorobenzamida, nas fases cristalina e líquida	112
Tabela 3.20.	Origem, purificação e análise de pureza da <i>m</i> -fluorobenzamida	113
Tabela 3.21.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da <i>m</i> -fluorobenzamida	113
Tabela 3.22.	Pressões de vapor de sublimação da <i>m</i> -fluorobenzamida determinadas por efusão de Knudsen	114
Tabela 3.23.	Pressões de vapor da <i>m</i> -fluorobenzamida determinadas pelo método estático	115
Tabela 3.24.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da <i>m</i> -fluorobenzamida, nas fases cristalina e líquida	116
Tabela 3.25.	Origem, purificação e análise de pureza da <i>p</i> -fluorobenzamida	117
Tabela 3.26.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da <i>p</i> -fluorobenzamida	117
Tabela 3.27.	Pressões de vapor da <i>p</i> -fluorobenzamida determinadas pelo método estático	118
Tabela 3.28.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da <i>p</i> -fluorobenzamida, nas fases cristalina e líquida	119
Tabela 3.29.	Origem, purificação e análise de pureza da <i>o</i> -aminobenzamida	120
Tabela 3.30.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da <i>o</i> -aminobenzamida	120
Tabela 3.31.	Pressões de vapor de sublimação da <i>o</i> -aminobenzamida determinadas por efusão de Knudsen	121
Tabela 3.32.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da <i>o</i> -aminobenzamida, na fase cristalina	122
Tabela 3.33.	Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$ MPa), da <i>o</i> -aminobenzamida, a $T = 298.15$ K	123

Tabela 3.34.	Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases cristalina e gasosa da <i>o</i> -aminobenzamida, a $T = 298.15$ K	123
Tabela 3.35.	Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases gasosa e cristalina da <i>o</i> -aminobenzamida, a $T = 298.15$ K	123
Tabela 3.36.	Origem, purificação e análise de pureza da <i>m</i> -aminobenzamida	124
Tabela 3.37.	Temperatura, entalpia e entropia molares de transição da <i>m</i> -aminobenzamida	125
Tabela 3.38.	Pressões de vapor de sublimação da <i>m</i> -aminobenzamida determinadas por efusão de Knudsen	125
Tabela 3.39.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da <i>m</i> -aminobenzamida, na fase cristalina	126
Tabela 3.40.	Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$ MPa), da <i>m</i> -aminobenzamida, a $T = 298.15$ K	127
Tabela 3.41.	Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) das fases cristalina e gasosa da <i>m</i> -aminobenzamida, a $T = 298.15$ K	127
Tabela 3.42.	Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases gasosa e cristalina, da <i>m</i> -aminobenzamida, a $T = 298.15$ K	128
Tabela 3.43.	Origem, purificação e análise de pureza da <i>p</i> -aminobenzamida	128
Tabela 3.44.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da <i>p</i> -aminobenzamida	129
Tabela 3.45.	Pressões de vapor de sublimação da <i>p</i> -aminobenzamida determinadas por efusão de Knudsen	129
Tabela 3.46.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da <i>p</i> -aminobenzamida, na fase cristalina	130
Tabela 3.47.	Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$ MPa), da <i>p</i> -aminobenzamida, a $T = 298.15$ K	131
Tabela 3.48.	Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases cristalina e gasosa, da <i>p</i> -aminobenzamida, a $T = 298.15$ K	131
Tabela 3.49.	Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases gasosa e cristalina, da <i>p</i> -aminobenzamida, a $T = 298.15$ K	132

Tabela 3.50.	Origem, purificação e análise de pureza da <i>o</i> -metilbenzamida	132
Tabela 3.51.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da <i>o</i> -metilbenzamida	133
Tabela 3.52.	Pressões de vapor de sublimação da <i>o</i> -metilbenzamida determinadas por efusão de Knudsen	133
Tabela 3.53.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da <i>o</i> -metilbenzamida, na fase cristalina	134
Tabela 3.54.	Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$ MPa), da <i>o</i> -metilbenzamida, a $T = 298.15$ K	135
Tabela 3.55.	Energia e entalpias molares de combustão, e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases cristalina e gasosa, da <i>o</i> -metilbenzamida, a $T = 298.15$ K	135
Tabela 3.56.	Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases gasosa e cristalina, da <i>o</i> -metil-benzamida, a $T = 298.15$ K	136
Tabela 3.57.	Origem, purificação e análise de pureza da <i>m</i> -metilbenzamida	136
Tabela 3.58.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da <i>m</i> -metilbenzamida	137
Tabela 3.59.	Pressões de vapor de sublimação da <i>m</i> -metilbenzamida determinadas por efusão de Knudsen	137
Tabela 3.60.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da <i>m</i> -metilbenzamida, na fase cristalina	138
Tabela 3.61.	Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$ MPa), da <i>m</i> -metilbenzamida, a $T = 298.15$ K	139
Tabela 3.62.	Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases cristalina e gasosa da <i>m</i> -metilbenzamida a $T = 298.15$ K	139
Tabela 3.63.	Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases gasosa e cristalina da <i>m</i> -metilbenzamida a $T = 298.15$ K	140
Tabela 3.64.	Origem, purificação e análise de pureza da <i>p</i> -metilbenzamida	140
Tabela 3.65.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da <i>p</i> -metilbenzamida	141
Tabela 3.66.	Pressões de vapor de sublimação da <i>p</i> -metilbenzamida determinadas por efusão de Knudsen	141

Tabela 3.67.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da <i>p</i> -metilbenzamida, na fase cristalina	142
Tabela 3.68.	Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$ MPa) da <i>p</i> -metilbenzamida, a $T = 298.15$ K	143
Tabela 3.69.	Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases cristalina e gasosa da <i>p</i> -metilbenzamida, a $T = 298.15$ K	143
Tabela 3.70.	Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases gasosa e cristalina da <i>p</i> -metilbenzamida, a $T = 298.15$ K	144
Tabela 3.71.	Origem, purificação e análise de pureza da <i>o</i> -metoxibenzamida.	144
Tabela 3.72.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da <i>o</i> -metoxibenzamida	145
Tabela 3.73.	Pressões de vapor de sublimação da <i>o</i> -metoxibenzamida determinadas por efusão de Knudsen	145
Tabela 3.74.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da <i>o</i> -metoxi-benzamida, na fase cristalina	146
Tabela 3.75.	Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$ MPa), da <i>o</i> -metoxibenzamida, a $T = 298.15$ K	147
Tabela 3.76.	Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases cristalina e gasosa, da <i>o</i> -metoxibenzamida, a $T = 298.15$ K	147
Tabela 3.77.	Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases gasosa e cristalina da <i>o</i> -metoxibenzamida, a $T = 298.15$ K	148
Tabela 3.78.	Origem, purificação e análise de pureza da <i>m</i> -metoxibenzamida	148
Tabela 3.79.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da <i>m</i> -metoxibenzamida	149
Tabela 3.80.	Pressões de vapor de sublimação da <i>m</i> -metoxibenzamida determinadas por efusão de Knudsen	149
Tabela 3.81.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da <i>m</i> -metoxibenzamida, na fase cristalina	150
Tabela 3.82.	Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$ MPa), da <i>m</i> -metoxibenzamida, a $T = 298.15$ K	151



Tabela 3.83.	Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases cristalina e gasosa da <i>m</i> -metoxibenzamida, a $T = 298.15$ K	151
Tabela 3.84.	Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases gasosa e cristalina da <i>m</i> -metoxibenzamida, a $T = 298.15$ K	152
Tabela 3.85.	Origem, purificação e análise de pureza da <i>p</i> -metoxibenzamida	152
Tabela 3.86.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da <i>p</i> -metoxibenzamida	153
Tabela 3.87.	Pressões de vapor de sublimação da <i>p</i> -metoxibenzamida determinadas por efusão de Knudsen	153
Tabela 3.88.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da <i>p</i> -metoxibenzamida, na fase cristalina	154
Tabela 3.89.	Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$ MPa), da <i>p</i> -metoxibenzamida, a $T = 298.15$ K	155
Tabela 3.90.	Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases cristalina e gasosa da <i>p</i> -metoxibenzamida, a $T = 298.15$ K	155
Tabela 3.91.	Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases gasosa e cristalina da <i>p</i> -metoxibenzamida, a $T = 298.15$ K	156
Tabela 3.92.	Origem, purificação e análise de pureza do metil <i>p</i> -metilbenzoato	156
Tabela 3.93.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil <i>p</i> -metilbenzoato	157
Tabela 3.94.	Pressões de vapor do metil <i>p</i> -metilbenzoato determinadas pelo método estático	157
Tabela 3.95.	Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina	158
Tabela 3.96.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil <i>p</i> -metilbenzoato, nas fases cristalina e líquida	159
Tabela 3.97.	Origem, purificação e análise de pureza do metil <i>o</i> -aminobenzoato	159
Tabela 3.98.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil <i>o</i> -aminobenzoato	160
Tabela 3.99.	Pressões de vapor do metil <i>o</i> -aminobenzoato determinadas pelo método estático	160

Tabela 3.100.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil <i>o</i> -aminobenzoato, na fase líquida.	161
Tabela 3.101.	Origem, purificação e análise de pureza do metil <i>m</i> -aminobenzoato	162
Tabela 3.102.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil <i>m</i> -aminobenzoato	162
Tabela 3.103.	Pressões de vapor do metil <i>m</i> -aminobenzoato determinadas pelo método estático	163
Tabela 3.104.	Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina	164
Tabela 3.105.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil <i>m</i> -aminobenzoato, nas fases cristalina e líquida	164
Tabela 3.106.	Origem, purificação e análise de pureza do metil <i>p</i> -aminobenzoato	165
Tabela 3.107.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil <i>p</i> -aminobenzoato	165
Tabela 3.108.	Pressões de vapor de sublimação do metil <i>p</i> -aminobenzoato determinadas por efusão de Knudsen	166
Tabela 3.109.	Pressões de vapor do metil <i>p</i> -aminobenzoato determinadas pelo método estático	167
Tabela 3.110.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil <i>p</i> -aminobenzoato, nas fases cristalina e líquida	168
Tabela 3.111.	Origem, purificação e análise de pureza do metil <i>p</i> -(metilamino)-benzoato	169
Tabela 3.112.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil <i>p</i> -(metilamino)benzoato	169
Tabela 3.113.	Pressões de vapor de sublimação do metil <i>p</i> -(metilamino)benzoato determinadas por efusão de Knudsen	170
Tabela 3.114.	Pressões de vapor do metil <i>p</i> -(metilamino)benzoato determinadas pelo método estático	171
Tabela 3.115.	Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina	172
Tabela 3.116.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil <i>p</i> -(metilamino)benzoato, nas fases cristalina e líquida	172

Tabela 3.117.	Origem, purificação e análise de pureza do metil <i>p</i> -(dimetilamino)benzoato	173
Tabela 3.118.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil <i>p</i> -(dimetilamino)benzoato	173
Tabela 3.119.	Pressões de vapor de sublimação do metil <i>p</i> -(dimetilamino)-benzoato determinadas por efusão de Knudsen	174
Tabela 3.120.	Pressões de vapor do metil <i>p</i> -(dimetilamino)benzoato determinadas pelo método estático	175
Tabela 3.121.	Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina	176
Tabela 3.122.	Propriedades termodinâmicas obtidas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressões de vapor do metil <i>p</i> -(dimetilamino)benzoato, nas fases cristalina e líquida	176
Tabela 3.123.	Origem, purificação e análise de pureza do metil <i>p</i> -fluorobenzoato	177
Tabela 3.124.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil <i>p</i> -fluorobenzoato	177
Tabela 3.125.	Pressões de vapor do metil <i>p</i> -fluorobenzoato determinadas pelo método estático	178
Tabela 3.126.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil <i>p</i> -fluorobenzoato, na fase líquida	179
Tabela 3.127.	Origem, purificação e análise de pureza do metil <i>p</i> -clorobenzoato	179
Tabela 3.128.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil <i>p</i> -clorobenzoato	180
Tabela 3.129.	Pressões de vapor do metil <i>p</i> -clorobenzoato determinadas pelo método estático	180
Tabela 3.130.	Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina	181
Tabela 3.131.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil <i>p</i> -clorobenzoato, nas fases cristalina e líquida	182
Tabela 3.132.	Origem, purificação e análise de pureza do metil <i>p</i> -bromobenzoato	182
Tabela 3.133.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil <i>p</i> -bromobenzoato	183

Tabela 3.134.	Pressões de vapor do metil <i>p</i> -bromobenzoato determinadas pelo método estático	183
Tabela 3.135.	Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase líquida	184
Tabela 3.136.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil <i>p</i> -bromobenzoato, nas fases cristalina e líquida	185
Tabela 3.137.	Origem, purificação e análise de pureza do metil <i>p</i> -iodobenzoato	185
Tabela 3.138.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil <i>p</i> -iodobenzoato	186
Tabela 3.139.	Pressões de vapor do metil <i>p</i> -iodobenzoato determinadas pelo método estático	186
Tabela 3.140.	Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase líquida	187
Tabela 3.141.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil <i>p</i> -iodobenzoato, nas fases cristalina e líquida	188
Tabela 3.142.	Origem, purificação e análise de pureza do metil <i>p</i> -hidroxibenzoato	188
Tabela 3.143.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil <i>p</i> -hidroxibenzoato	189
Tabela 3.144.	Pressões de vapor de sublimação do metil <i>p</i> -hidroxibenzoato determinadas por efusão de Knudsen	189
Tabela 3.145.	Pressões de vapor do metil <i>p</i> -hidroxibenzoato determinadas pelo método estático	190
Tabela 3.146.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil <i>p</i> -hidroxibenzoato, nas fases cristalina e líquida	192
Tabela 3.147.	Origem, purificação e análise de pureza do metil <i>p</i> -metoxibenzoato	193
Tabela 3.148.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil <i>p</i> -metoxibenzoato	193
Tabela 3.149.	Pressões de vapor do metil <i>p</i> -metoxibenzoato determinadas pelo método estático	194
Tabela 3.150.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil <i>p</i> -metoxibenzoato, nas fases cristalina e líquida	195

Tabela 3.151.	Origem, purificação e análise de pureza do metil <i>p</i> -cianobenzoato	196
Tabela 3.152.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil <i>p</i> -cianobenzoato	196
Tabela 3.153.	Pressões de vapor do metil <i>p</i> -cianobenzoato determinadas pelo método estático	197
Tabela 3.154.	Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina	198
Tabela 3.155.	Grupos e respetivas contribuições para as capacidades caloríficas das fases gasosa e líquida.	198
Tabela 3.156.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil <i>p</i> -cianobenzoato, nas fases cristalina e líquida	199
Tabela 3.157.	Origem, purificação e análise de pureza do <i>p</i> -fluorofenol	200
Tabela 3.158.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do <i>p</i> -fluorofenol	200
Tabela 3.159.	Pressões de vapor do <i>p</i> -fluorofenol determinadas pelo método estático	201
Tabela 3.160.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do <i>p</i> -fluorofenol, nas fases cristalina e líquida	202
Tabela 3.161.	Origem, purificação e análise de pureza do <i>p</i> -clorofenol	202
Tabela 3.162.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do <i>p</i> -clorofenol	203
Tabela 3.163.	Pressões de vapor do <i>p</i> -clorofenol determinadas pelo método estático	203
Tabela 3.164.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do <i>p</i> -clorofenol, nas fases cristalina e líquida	205
Tabela 3.165.	Origem, purificação e análise de pureza do <i>p</i> -bromofenol	206
Tabela 3.166.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do <i>p</i> -bromofenol	206
Tabela 3.167.	Pressões de vapor do <i>p</i> -bromofenol determinadas pelo método estático	207
Tabela 3.168.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do <i>p</i> -bromofenol, nas fases cristalina e líquida	208

Tabela 3.169.	Origem, purificação e análise de pureza do <i>p</i> -iodofenol	209
Tabela 3.170.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do <i>p</i> -iodofenol	209
Tabela 3.171.	Pressões de vapor do <i>p</i> -iodofenol determinadas pelo método estático	210
Tabela 3.172.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do <i>p</i> -iodofenol, nas fases cristalina e líquida	211
Tabela 3.173.	Origem, purificação e análise de pureza do ácido 2-amino-3-metoxi-benzóico	212
Tabela 3.174.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do ácido 2-amino-3-metoxibenzóico	212
Tabela 3.175.	Pressões de vapor de sublimação do ácido 2-amino-3-metoxi-benzóico determinadas por efusão de Knudsen	213
Tabela 3.176.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do ácido 2-amino-3-metoxibenzóico, na fase cristalina	214
Tabela 3.177.	Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$ MPa) do ácido 2-amino-3-metoxibenzóico, a $T = 298.15$ K	215
Tabela 3.178.	Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases cristalina e gasosa do ácido 2-amino-3-metoxibenzóico, a $T = 298.15$ K	215
Tabela 3.179.	Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases gasosa e cristalina do ácido 2-amino-3-metoxibenzóico, a $T = 298.15$ K	215
Tabela 3.180.	Origem, purificação e análise de pureza do ácido 2-amino-5-metoxibenzóico	216
Tabela 3.181.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do ácido 2-amino-5-metoxibenzóico	216
Tabela 3.182.	Pressões de vapor de sublimação do ácido 2-amino-5-metoxibenzóico determinadas por efusão de Knudsen	217
Tabela 3.183.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do ácido 2-amino-5-metoxibenzóico, na fase cristalina	218
Tabela 3.184.	Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$ MPa) do ácido 2-amino-5-metoxibenzóico, a $T = 298.15$ K	219

Tabela 3.185.	Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases cristalina e gasosa do ácido 2-amino-5-metoxibenzóico, a $T = 298.15$ K	219
Tabela 3.186.	Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases gasosa e cristalina do ácido 2-amino-5-metoxibenzóico, a $T = 298.15$ K	219
Tabela 3.187.	Origem, purificação e análise de pureza do ácido 3-amino-4-metoxibenzóico	220
Tabela 3.188.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do ácido 3-amino-4-metoxibenzóico	220
Tabela 3.189.	Pressões de vapor de sublimação do ácido 3-amino-4-metoxibenzóico determinadas por efusão de Knudsen	221
Tabela 3.190.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do ácido 3-amino-4-metoxibenzóico, na fase cristalina	222
Tabela 3.191.	Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$ MPa), do ácido 3-amino-4-metoxibenzóico, a $T = 298.15$ K	223
Tabela 3.192.	Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases cristalina e gasosa do ácido 3-amino-4-metoxibenzóico, a $T = 298.15$ K	223
Tabela 3.193.	Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases gasosa e cristalina do ácido 3-amino-4-metoxibenzóico, a $T = 298.15$ K	223
Tabela 3.194.	Origem, purificação e análise de pureza do ácido 3-amino-5-metoxibenzóico	224
Tabela 3.195.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do ácido 3-amino-5-metoxibenzóico	224
Tabela 3.196.	Pressões de vapor de sublimação do ácido 3-amino-5-metoxibenzóico determinadas por efusão de Knudsen	225
Tabela 3.197.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do ácido 3-amino-5-metoxibenzóico, na fase cristalina	226
Tabela 3.198.	Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$ MPa), do 3-amino-5-metoxibenzóico, a $T = 298.15$ K	227
Tabela 3.199.	Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) das fases cristalina e gasosa do 3-amino-5-metoxibenzóico, a $T = 298.15$ K	227
Tabela 3.200.	Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) das fases gasosa e cristalina do 3-amino-5-metoxibenzóico, a $T = 298.15$ K	227

Tabela 3.201.	Origem, purificação e análise de pureza do ácido 4-amino-3-metoxi-benzóico	228
Tabela 3.202.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do ácido 4-amino-3-metoxibenzóico	228
Tabela 3.203.	Pressões de vapor de sublimação do ácido 4-amino-3-metoxibenzóico determinadas por efusão de Knudsen	229
Tabela 3.204.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do ácido 4-amino-3-metoxibenzóico, na fase cristalina	230
Tabela 3.205.	Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$ MPa), do ácido 4-amino-3-metoxibenzóico, a $T = 298.15$ K	231
Tabela 3.206.	Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), nas fases cristalina e gasosa do ácido 4-amino-3-metoxibenzóico, a $T = 298.15$ K	231
Tabela 3.207.	Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), das fases gasosa e cristalina do ácido 4-amino-3-metoxibenzóico, a $T = 298.15$ K	231
Tabela 3.208.	Origem, purificação e análise de pureza do ácido 2-amino-5-nitro-benzóico	232
Tabela 3.209.	Pressões de vapor de sublimação do ácido 2-amino-5-nitrobenzóico determinadas por efusão de Knudsen	233
Tabela 3.210.	Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina	234
Tabela 3.211.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do ácido 2-amino-5-nitrobenzóico, na fase cristalina	234
Tabela 3.212.	Origem, purificação e análise de pureza do ácido 3-amino-5-nitrobenzóico	235
Tabela 3.213.	Temperatura, entalpia e entropia molares do ácido 3-amino-5-nitrobenzóico	235
Tabela 3.214.	Pressões de vapor de sublimação do ácido 3-amino-5-nitrobenzóico determinadas por efusão de Knudsen	236
Tabela 3.215.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do ácido 3-amino-5-nitrobenzóico, na fase cristalina	237
Tabela 3.216.	Origem, purificação e análise de pureza do ácido 4-amino-3-nitro-benzóico	238
Tabela 3.217.	Pressões de vapor de sublimação do ácido 4-amino-3-nitrobenzóico determinadas por efusão de Knudsen	239



Tabela 3.218.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do ácido 4-amino-3-nitrobenzóico, na fase cristalina	240
Tabela 3.219.	Origem, purificação e análise de pureza do imidazol	241
Tabela 3.220.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do imidazol	241
Tabela 3.221.	Pressões de vapor do imidazol determinadas pelo método estático	242
Tabela 3.222.	Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase gasosa	243
Tabela 3.223.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do imidazol, nas fases cristalina e líquida	243
Tabela 3.224.	Origem, purificação e análise de pureza do 1-metilimidazol	244
Tabela 3.225.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do 1-metilimidazol	245
Tabela 3.226.	Pressões de vapor do 1-metilimidazol determinadas pelo método estático	245
Tabela 3.227.	Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina	246
Tabela 3.228.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do 1-metilimidazol, nas fases cristalina e líquida	247
Tabela 3.229.	Origem, purificação e análise de pureza do 4,5-dicloroimidazol	248
Tabela 3.230.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do 4,5-dicloroimidazol	248
Tabela 3.231.	Pressões de vapor do 4,5-dicloroimidazol determinadas pelo método estático	248
Tabela 3.232.	Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica das fases gasosa e cristalina	250
Tabela 3.233.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do 4,5-dicloroimidazol, na fase cristalina	250
Tabela 3.234.	Origem, purificação e análise de pureza do 4,5-dicloro-1-metilimidazol	251
Tabela 3.235.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do 4,5-dicloro-1-metilimidazol	251

Tabela 3.236.	Pressões de vapor do 4,5-dicloro-1-metilimidazol determinadas pelo método estático	252
Tabela 3.237.	Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina	253
Tabela 3.238.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do 4,5-dicloro-1-metilimidazol nas fases cristalina e líquida	254
Tabela 3.239.	Origem, purificação e análise de pureza do 4,5-dicianoimidazol	254
Tabela 3.240.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do 4,5-dicianoimidazol	255
Tabela 3.241.	Pressões de vapor de sublimação do 4,5-dicianoimidazol determinadas por efusão de Knudsen	255
Tabela 3.242.	Grupos e respetivas contribuições para as capacidades caloríficas das fases gasosa e cristalina	256
Tabela 3.243.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do 4,5-diciano-imidazol na fase cristalina	257
Tabela 3.244.	Origem, purificação e análise de pureza do 4,5-diciano-1-metilimidazol	257
Tabela 3.245.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do 4,5-diciano-1-metilimidazol	258
Tabela 3.246.	Pressões de vapor do 4,5-diciano-1-metilimidazol determinadas pelo método estático	258
Tabela 3.247.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do 4,5-diciano-1-metilimidazol nas fases cristalina e líquida	260
Tabela 3.248.	Origem, purificação e análise de pureza do 1-metilbenzimidazol	261
Tabela 3.249.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do 1-metilbenzimidazol	261
Tabela 3.250.	Pressões de vapor do 1-metilbenzimidazol determinadas pelo método estático	262
Tabela 3.251.	Grupos e respetivas contribuições para capacidade calorífica da fase cristalina	263
Tabela 3.252.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do 1-metilbenzimidazol nas fases cristalina e líquida	263
Tabela 3.253.	Origem, purificação e análise de pureza do 1-metilpirazol	264

Tabela 3.254.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do 1-metilpirazol	264
Tabela 3.255.	Pressões de vapor do 1-metilpirazol determinadas pelo método estático	264
Tabela 3.256.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do 1-metilpirazol na fase líquida	265
Tabela 3.257.	Origem, purificação e análise de pureza da nicotinamida	266
Tabela 3.258.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da nicotinamida	266
Tabela 3.259.	Pressões de vapor da nicotinamida, determinadas pelo método estático	267
Tabela 3.260.	Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina	268
Tabela 3.261.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da nicotinamida, nas fases cristalina e líquida	268
Tabela 3.262.	Origem, purificação e análise de pureza da <i>N,N</i> -dimetilnicotinamida	269
Tabela 3.263.	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da <i>N,N</i> -dimetilnicotinamida	269
Tabela 3.264.	Pressões de vapor da <i>N,N</i> -dimetilnicotinamida determinadas pelo método estático	270
Tabela 3.265.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da <i>N,N</i> -dimetilnicotinamida, nas fases cristalina e líquida	271
Tabela 3.266.	Pressões de vapor do ácido benzóico, determinadas pelo método estático	272
Tabela 3.267.	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do ácido benzóico, nas fases cristalina e líquida	274
Tabela 4.1.	Raios de Bondi e volumes dos átomos de halogéneo	285
Tabela 4.2.	Propriedades termodinâmicas de sublimação ou vaporização padrão ( $p^{\circ} = 0.1$ MPa), à temperatura $T = 298.15$ K, e temperaturas e entalpias de fusão de ácidos <i>p</i> -halobenzóicos, metil <i>p</i> -halobenzoatos e <i>p</i> -halofenóis	285
Tabela 4.3.	Propriedades termodinâmicas padrão ( $p^{\circ} = 10^5$ Pa) de sublimação do benzeno, a $T = 298.15$ K	301

Tabela 4.4.	Valores das contribuições de grupos substituintes relativas às equações 4.20, 4.22 e 4.23	302
Tabela 4.5.	Valores das contribuições das interações entre grupos substituintes em posição <i>orto</i> , relativas às equações 4.20, 4.22 e 4.23	303
Tabela 4.6.	Valores das contribuições das interações entre grupos substituintes em posição <i>para</i> , relativas às equações 4.20, 4.22 e 4.23	304
Tabela 4.7.	Propriedades molares de sublimação padrão ( $p^\circ = 0.1$ MPa) dos compostos derivados do benzeno estudados neste trabalho	312
Tabela 4.8.	Valores calorimétricos de propriedades termodinâmicas de fusão padrão ( $p^\circ = 0.1$ MPa) de compostos derivados do benzeno estudados no presente trabalho, à temperatura de fusão e à temperatura $\theta = 298.15$ K	319
Tabela 4.9.	Valores experimentais e estimados de propriedades termodinâmicas de sublimação, vaporização e fusão dos compostos derivados do benzeno estudados no presente trabalho	321
Tabela 4.10.	Valores de entalpias de ligação intermolecular de hidrogénio $N-H\cdots O$ determinados no presente trabalho	339
Tabela 4.11.	Valores de entalpias de ligação intermolecular de hidrogénio $O-H\cdots O$ determinados no presente trabalho	345
Tabela 4.12.	Valores de entalpias da ligação intermolecular de hidrogénio $N-H\cdots N$ determinados no presente trabalho	348
Tabela 4.13.	Entalpias, entropias, energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^\circ = 0.1$ MPa) e pressões de vapor, a $T = 298.15$ K, das benzamidas estudadas no presente trabalho	350
Tabela 4.14.	Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, da benzamida, <i>N</i> -metilbenzamida e <i>N,N</i> -dimetilbenzamida	351
Tabela 4.15.	Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, dos isómeros da fluorobenzamida	352
Tabela 4.16.	Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, dos isómeros da metilbenzamida	353
Tabela 4.17.	Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, dos isómeros da metoxibenzamida	354
Tabela 4.18.	Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, dos isómeros da aminobenzamida	355

Tabela 4.19.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^{\circ} = 0.1$ MPa), a $T = 298.15$ K, dos metil benzoatos estudados no presente trabalho	356
Tabela 4.20.	Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, dos compostos metil <i>p</i> -halobenzoatos	357
Tabela 4.21.	Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, dos compostos metil <i>p</i> -R-benzoatos (R = CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> , CN, OH)	358
Tabela 4.22.	Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, dos compostos metil amino, metil <i>p</i> -metilamino e metil <i>p</i> -dimetilamino benzoatos	359
Tabela 4.23.	Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, dos <i>p</i> -halofenóis	360
Tabela 4.24.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^{\circ} = 0.1$ MPa), a $T = 298.15$ K, dos ácidos aminometoxibenzóicos e aminonitrobenzóicos estudados no presente trabalho	362
Tabela 4.25.	Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, dos isómeros do ácido aminometoxibenzóico estudados no presente trabalho	362
Tabela 4.26.	Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, dos isómeros do ácido aminonitrobenzóico estudados no presente trabalho	364
Tabela 4.27.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^{\circ} = 0.1$ MPa), a $T = 298.15$ K, dos compostos heterocíclicos azotados estudados no presente trabalho	365
Tabela 4.28.	Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, dos compostos derivados do imidazol estudados no presente trabalho	365
Tabela 4.29.	Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, dos compostos derivados do 1-metilimidazol estudados no presente trabalho	366
Tabela 4.30.	Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, da nicotinamida e da <i>N,N</i> -dimetilnicotinamida estudados no presente trabalho	368
Tabela 4.31.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão ( $p^{\circ} = 0.1$ MPa), à temperatura $T = 298.15$ K, dos três isómeros ( <i>orto</i> , <i>meta</i> e <i>para</i> ) de metil, metoxi e aminobenzamidas	369

Tabela 4.32.	Entalpias e energias de Gibbs molares de isomerização padrão ( $p^{\circ} = 0.1$ MPa) dos isómeros da metilbenzamida, a $T = 298.15$ K	371
Tabela 4.33.	Entalpias e energias de Gibbs molares de isomerização padrão ( $p^{\circ} = 0.1$ MPa) dos isómeros da metoxibenzamida, a $T = 298.15$ K	372
Tabela 4.34.	Entalpias e energias de Gibbs molares de isomerização padrão ( $p^{\circ} = 0.1$ MPa) dos isómeros da aminobenzamida, a $T = 298.15$ K	373
Tabela 4.35.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão ( $p^{\circ} = 0.1$ MPa) dos isómeros do ácido aminometoxibenzóico, a $T = 298.15$ K	373
Tabela A1.	Equivalente energético do calorímetro de combustão de bomba estática	385
Tabela A2.	Valores das massas volúmicas dos isómeros da aminobenzamida, metilbenzamida, metoxibenzamida e do ácido aminometoxibenzóico estudados	386
Tabela A3.	Valores experimentais e valores estimados (entre parêntesis) de propriedades termodinâmicas de sublimação padrão ( $p^{\circ} = 0.1$ MPa) e temperaturas de fusão de compostos derivados do benzeno ( $C_6$ to $C_{18}$ ).	387

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Número de documentos científicos, publicados entre 1930 e 2010, indexados ao ISI Web of Knowledge sobre qualquer tópico científico e sobre pressões de vapor	4
Figura 1.2.	Número de documentos científicos, publicados entre 1930 e 2010, indexados ao ISI Web of Knowledge sobre qualquer tópico científico, sobre pressões de vapor e sobre ligações de hidrogénio	6
Figura 2.1.	Componentes da bomba de combustão	30
Figura 2.2.	Esquema da bomba de combustão. Esquema da tampa da bomba de combustão	30
Figura 2.3.	Esquema representativo do sistema calorimétrico de combustão em bomba estática	31
Figura 2.4.	Imagem do calorímetro de bomba estática, sistemas de aquisição de dados, de ignição e de controlo de temperatura. Imagem do calorímetro sem tampas	32
Figura 2.5.	Imagem da bomba ligada ao sistema de recolha de CO <sub>2</sub> e em destaque um tubo de recolha	34
Figura 2.6.	Termograma típico obtido numa experiência de combustão realizada num calorímetro isoperibol	37
Figura 2.7.	Desenho da instalação de efusão de Knudsen	66
Figura 2.8.	Esquema geral da instalação de efusão de Knudsen	66
Figura 2.9.	Representação esquemática da câmara de sublimação	68
Figura 2.10.	Representação esquemática da vista lateral de um forno	68
Figura 2.11.	Imagem característica da monitorização de temperaturas durante uma experiência de efusão de Knudsen	69
Figura 2.12.	Representação esquemática de uma célula de efusão	70
Figura 2.13.	Imagem de um manómetro de diafragma de capacitância	72
Figura 2.14.	Representação esquemática do interior do compartimento inferior do manómetro de diafragma de capacitância	73
Figura 2.15.	Esquema geral da instalação (método estático)	75
Figura 2.16.	Representação esquemática da tubagem metálica e da ligação do tipo <i>ConFlat</i>	77

Figura 2.17.	Imagem do interior da estufa	78
Figura 2.18.	Representação esquemática da célula para a amostra e do vaso de paredes duplas	78
Figura 2.19.	Representação esquemática do sistema de vácuo	79
Figura 2.20.	Representação esquemática da tubagem metálica termoss-tatizada	80
Figura 2.21.	Monitorização dos dados de pressão e temperatura, através do programa <i>HP-VEE</i> , onde são visíveis os vários ciclos de degaseificação	81
Figura 2.22.	Monitorização dos dados de pressão e temperatura, através do programa <i>HP-VEE</i>	82
Figura 3.1.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a benzamida	99
Figura 3.2.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para a benzamida	100
Figura 3.3.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para a <i>N</i> -metilbenzamida	103
Figura 3.4.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para a <i>N,N</i> -dimetilbenzamida	106
Figura 3.5.	Representação gráfica do termograma obtido por DSC para a <i>o</i> -fluorobenzamida	108
Figura 3.6.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a <i>o</i> -fluorobenzamida	110
Figura 3.7.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para a <i>o</i> -fluorobenzamida	111
Figura 3.8.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a <i>m</i> -fluorobenzamida	114
Figura 3.9.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para a <i>m</i> -fluorobenzamida	115
Figura 3.10.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para a <i>p</i> -fluorobenzamida	118
Figura 3.11.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a <i>o</i> -aminobenzamida	121
Figura 3.12.	Representação gráfica do termograma obtido por DSC para a <i>m</i> -aminobenzamida	124
Figura 3.13.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a <i>m</i> -aminobenzamida	126
Figura 3.14.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a <i>p</i> -aminobenzamida	130



Figura 3.15.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a <i>o</i> -metilbenzamida	134
Figura 3.16.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a <i>m</i> -metilbenzamida	138
Figura 3.17.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a <i>p</i> -metilbenzamida	142
Figura 3.18.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a <i>o</i> -metoxibenzamida	146
Figura 3.19.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a <i>m</i> -metoxibenzamida	150
Figura 3.20.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a <i>p</i> -metoxibenzamida	154
Figura 3.21.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o metil <i>p</i> -metilbenzoato	158
Figura 3.22.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o metil <i>o</i> -aminobenzoato	161
Figura 3.23.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o metil <i>m</i> -aminobenzoato	163
Figura 3.24.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o metil <i>p</i> -aminobenzoato	166
Figura 3.25.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o metil <i>p</i> -aminobenzoato	167
Figura 3.26.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para metil <i>p</i> -(metilamino)benzoato	170
Figura 3.27.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o metil <i>p</i> -(metilamino)-benzoato	171
Figura 3.28.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o metil <i>p</i> -(dimetilamino)benzoato	174
Figura 3.29.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o metil <i>p</i> -(dimetilamino)-benzoato	175
Figura 3.30.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o metil <i>p</i> -fluorobenzoato	178
Figura 3.31.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o metil <i>p</i> -clorobenzoato	181
Figura 3.32.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o metil <i>p</i> -bromobenzoato	184
Figura 3.33.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o metil <i>p</i> -iodobenzoato	187
Figura 3.34.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o metil <i>p</i> -hidroxibenzoato	190

Figura 3.35.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o metil <i>p</i> -hidroxibenzoato	191
Figura 3.36.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para metil <i>p</i> -metoxibenzoato	194
Figura 3.37.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o metil <i>p</i> -cianobenzoato	197
Figura 3.38.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o <i>p</i> -fluorofenol	201
Figura 3.39.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o <i>p</i> -clorofenol	204
Figura 3.40.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o <i>p</i> -bromofenol	207
Figura 3.41.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o <i>p</i> -iodofenol	210
Figura 3.42.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o ácido 2-amino-3-metoxibenzóico	213
Figura 3.43.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o ácido 2-amino-5-metoxibenzóico	217
Figura 3.44.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o ácido 3-amino-4-metoxibenzóico	221
Figura 3.45.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para do 3-amino-5-metoxibenzóico	225
Figura 3.46.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o ácido 4-amino-3-metoxibenzóico	229
Figura 3.47.	Representação gráfica do termograma obtido por DSC para o ácido 2-amino-5-nitrobenzóico	232
Figura 3.48.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para ácido 2-amino-5-nitrobenzóico	233
Figura 3.49.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o ácido 3-amino-5-nitrobenzóico	236
Figura 3.50.	Representação gráfica do termograma obtido por DSC para o ácido 4-amino-3-nitrobenzóico	238
Figura 3.51.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o ácido 4-amino-3-nitrobenzóico	239
Figura 3.52.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o imidazol	242
Figura 3.53.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o 1-metilimidazol	246
Figura 3.54.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o 4,5-dicloroimidazol	249
Figura 3.55.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o 4,5-dicloro-1-metilimidazol	252

Figura 3.56.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o 4,5-dicianimidazol	256
Figura 3.57.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o 4,5-diciano-1-metilimidazol	259
Figura 3.58.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o 1-metilbenzimidazol	262
Figura 3.59.	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ para o 1-metilpirazol	265
Figura 3.60.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para a nicotinamida	267
Figura 3.61.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para a <i>N,N</i> -dimetilnicotinamida	270
Figura 3.62.	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o ácido benzóico	272
Figura 4.1.	Ácidos <i>p</i> -halobenzóicos: representação gráfica de $\Delta_{cr}^g H_m^o$ , $\Delta_{cr}^g G_m^o$ e $\Delta_{cr}^g S_m^o$ em função do volume do átomo de halogéneo substituinte	286
Figura 4.2.	Metil <i>p</i> -halobenzoatos: representação gráfica de $\Delta_{cr}^g H_m^o$ , $\Delta_{cr}^g G_m^o$ e $\Delta_{cr}^g S_m^o$ em função do volume do átomo de halogéneo substituinte	287
Figura 4.3.	<i>p</i> -Halofenóis: representação gráfica de $\Delta_{cr}^g H_m^o$ , $\Delta_{cr}^g G_m^o$ e $\Delta_{cr}^g S_m^o$ em função do volume do átomo de halogéneo substituinte	288
Figura 4.4.	Variação de $\Delta_{cr}^g G_m^o$ (298.15 K) em função de $\Delta_{cr}^g H_m^o$ (298.15 K) de fenóis <i>p</i> -halogenados, metil <i>p</i> -halobenzoatos e ácidos <i>p</i> -halobenzóicos	289
Figura 4.5.	Valores experimentais de $\Delta_{cr}^g G_m^o$ (298.15 K) em função da temperatura de fusão e de $\Delta_{cr}^g H_m^o$ (298.15 K), (eq. 4.13), para fenóis <i>p</i> -halogenados, metil <i>p</i> -halobenzoatos, ácidos <i>p</i> -halobenzóicos e benzeno	290
Figura 4.6.	Valores experimentais de $\Delta_{cr}^g G_m^o$ (298.15 K) e estimados (eq. 4.14) em função da temperatura de fusão e do volume do átomo de halogéneo substituinte de <i>p</i> -halofenóis, metil <i>p</i> -halobenzoatos, ácidos <i>p</i> -halobenzóicos	291
Figura 4.7.	Valores experimentais da temperatura de fusão em função de $\Delta_{cr}^g G_m^o$ (298.15 K) e do volume do átomo de halogéneo substituinte, (eq. 4.16), de <i>p</i> -halofenóis, metil <i>p</i> -halobenzoatos, e ácidos <i>p</i> -halo-benzóicos	292
Figura 4.8.	Estrutura cristalina do composto <i>p</i> -fluorofenol, a $T = 150$ K	292

Figura 4.9.	Correlação entre $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K) e a temperatura de fusão de benzenos substituídos	293
Figura 4.10.	Valores experimentais de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K) em função de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K), (eq. 4.18), para os benzenos substituídos	294
Figura 4.11.	Correlação entre valores experimentais e valores estimados de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K), (eq. 4.19), para benzenos substituídos	295
Figura 4.12.	Correlação entre valores experimentais e valores estimados de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K), (eq. 4.20), para benzenos substituídos	296
Figura 4.13.	Variação de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K) com a temperatura de fusão em isómeros de benzenos	297
Figura 4.14.	Variação de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K) com a temperatura de fusão em isómeros de benzenos substituídos	298
Figura 4.15.	Correlação entre $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K) e a temperatura de fusão de benzenos substituídos	298
Figura 4.16.	Correlação entre valores experimentais e valores calculados de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K), (eq. 4.22), para benzenos substituídos	299
Figura 4.17.	Correlação entre valores experimentais e valores calculados de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K), (eq. 4.23), para benzenos substituídos	300
Figura 4.18.	Correlação entre os valores das contribuições $g_i$ e $h_i$ dos diferentes substituintes no anel benzénico	305
Figura 4.19.	Correlação entre valores das interações <i>orto</i> e das interações <i>para</i>	306
Figura 4.20.	Correlação entre as contribuições $h_i$ , $h_i'$ e $g_i$ dos halogéneos substituintes e o volume do átomo de halogéneo em benzenos substituintes	307
Figura 4.21.	Correlação entre as contribuições $h_i$ , $h_i'$ e $g_i$ , e o número de grupos metileno da cadeia linear, $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ , dos ácidos 4- <i>n</i> -alquilbenzóicos	307
Figura 4.22.	Correlação entre as contribuições $h_i$ , $h_i'$ e $g_i$ , e o número de grupos metileno da cadeia linear dos ácidos fenilalcanóicos, $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	308
Figura 4.23.	Representação gráfica de $\Delta_{\text{f}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$ , $\Delta_{\text{f}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$ e $\Delta_{\text{f}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}$ , à temperatura de 298.15 K, em função do volume do átomo de halogéneo substituinte para <i>p</i> -halofenóis e metil <i>p</i> -halobenzoatos	314

Figura 4.24.	Representação gráfica da $T_{fus}$ e $\Delta_{cr}^l H_m^o$ em função do volume do átomo de halogéneo substituinte para ácidos <i>p</i> -halobenzóicos e metil <i>p</i> -halobenzoatos	315
Figura 4.25.	Variação de $\Delta_l^g G_m^o$ (298.15 K) em função de $\Delta_l^l H_m^o$ (298.15 K) de <i>p</i> -halofenóis e metil <i>p</i> -halobenzoatos	316
Figura 4.26.	Comparação de valores experimentais de $\Delta_{cr}^l G_m^o$ , $\Delta_l^g G_m^o$ e $\Delta_{cr}^g G_m^o$ , a $T = 298.15$ K, com valores estimados através das equações 4.48, 4.45 e 4.20, respetivamente	322
Figura 4.27.	Desvios dos valores estimados de $\Delta_{cr}^l G_m^o$ , $\Delta_l^g G_m^o$ e $\Delta_{cr}^g G_m^o$ , a $T = 298.15$ K, através das equações 4.48, 4.45 e 4.20, respetivamente	323
Figura 4.28.	Valores experimentais de $\Delta_{cr}^l G_m^o$ (298.15 K), $\Delta_l^g G_m^o$ (298.15 K) e $\Delta_{cr}^g G_m^o$ (298.15 K) e respetivos valores estimados a partir das equações 4.48, 4.45 e 4.20	323
Figura 4.29.	Representação esquemática da estrutura cristalina da benzamida	328
Figura 4.30.	Representação esquemática da estrutura cristalina da <i>N</i> -metilbenzamida	328
Figura 4.31.	Representação esquemática da estrutura cristalina da <i>m</i> -fluorobenzamida	330
Figura 4.32.	Representação esquemática da estrutura cristalina da <i>p</i> -fluorobenzamida	330
Figura 4.33.	Representação esquemática da estrutura cristalina da <i>o</i> -fluorobenzamida	331
Figura 4.34.	Representação esquemática da estrutura cristalina das <i>o</i> -, <i>m</i> - e <i>p</i> -metilbenzamidás	333
Figura 4.35.	Representação esquemática da estrutura cristalina da <i>o</i> -aminobenzamida	335
Figura 4.36.	Representação esquemática da estrutura cristalina da <i>p</i> -aminobenzamida	335
Figura 4.37.	Representação esquemática da estrutura cristalina da <i>o</i> -metoxibenzamida	337
Figura 4.38.	Representação esquemática da estrutura cristalina do metil <i>p</i> -aminobenzoato	338
Figura 4.39.	Representação esquemática da estrutura cristalina da nicotinamida	339

Figura 4.40.	Representação esquemática da estrutura cristalina de ácidos benzóicos	340
Figura 4.41.	Representação esquemática da estrutura cristalina do metil <i>p</i> -hidroxibenzoato	344
Figura 4.42.	Representação esquemática da estrutura cristalina do ácido <i>p</i> -hidroxibenzóico	344
Figura 4.43.	Representação esquemática da estrutura cristalina do imidazol	346
Figura 4.44.	Representação esquemática da estrutura cristalina do benzimidazol	348
Figura 4.45.	Representação esquemática da estrutura cristalina do pirazol	348
Figura 4.46.	Relação entre $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ , $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$ da benzamida, <i>N</i> -metilbenzamida e <i>N,N</i> -dimetilbenzamida	351
Figura 4.47.	Relação entre $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ , $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$ dos isómeros da fluorobenzamida	352
Figura 4.48.	Relação entre $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ , $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$ dos isómeros da metilbenzamida	353
Figura 4.49.	Relação entre $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ , $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$ dos isómeros da metoxibenzamida	354
Figura 4.50.	Relação entre $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ , $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$ dos isómeros da aminobenzamida	355
Figura 4.51.	Relação entre $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ , $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$ dos compostos metil <i>p</i> -halobenzoatos estudados neste trabalho	357
Figura 4.52.	Relação entre $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ , $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$ dos compostos metil <i>p</i> -R-benzoatos (R = CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> , CN e OH) estudados neste trabalho	358
Figura 4.53.	Relação entre $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ , $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$ dos compostos metil amino, metil <i>p</i> -metilamino e metil <i>p</i> -dimetilamino benzoatos	359
Figura 4.54.	Relação entre $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ , $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$ dos <i>p</i> -halofenóis estudados neste trabalho	361
Figura 4.55.	Relação entre $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ , $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$ dos ácidos aminometoxibenzóicos estudados neste trabalho	363
Figura 4.56.	Relação entre $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ , $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$ dos ácidos aminonitrobenzóicos estudados neste trabalho	364

- Figura 4.57. Relação entre  $\Delta_{cr}^g H_m^o$ ,  $T\Delta_{cr}^g S_m^o$  e  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  do imidazol, 4,5-dicloroimidazol e 4,5-dicianoimidazol estudados neste trabalho 366
- Figura 4.58. Relação entre  $\Delta_{cr}^g H_m^o$ ,  $T\Delta_{cr}^g S_m^o$  e  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  do 1-metilimidazol, 1-metil-4,5-dicloroimidazol, 1-metil-4,5-dicianoimidazol e 1-metilbenzimidazol estudados neste trabalho 367
- Figura 4.59. Relação entre  $\Delta_{cr}^g H_m^o$ ,  $T\Delta_{cr}^g S_m^o$  e  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  da nicotinamida e *N,N*-dimetilnicotinamida 368
- Figura 4.60. Relação entre  $\Delta_f H_m^o$ ,  $T\Delta_f S_m^o$  e  $\Delta_f G_m^o$  dos isómeros *orto*, *meta* e *para* da metilbenzamida, nas fases cristalina e gasosa 370
- Figura 4.61. Relação entre  $\Delta_f H_m^o$ ,  $T\Delta_f S_m^o$  e  $\Delta_f G_m^o$  dos isómeros *orto*, *meta* e *para* da metoxibenzamida, nas fases cristalina e gasosa 371
- Figura 4.62. Relação entre  $\Delta_f H_m^o$ ,  $T\Delta_f S_m^o$  e  $\Delta_f G_m^o$  dos isómeros *orto*, *meta* e *para* da aminobenzamida, nas fases cristalina e gasosa 372
- Figura 4.63. Relação entre  $\Delta_f H_m^o$ ,  $T\Delta_f S_m^o$  e  $\Delta_f G_m^o$  dos isómeros do ácido aminometoxibenzóico 374
- Figura 4.64. Relação entre as propriedades termodinâmicas  $\Delta_f G_m^o(g)$  e  $\Delta_f G_m^o(cr)$  dos isómeros do ácido aminometoxibenzóico e das metoxi, metil e aminobenzamidas 375

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

---

### 1. Introdução

1.1. Âmbito do trabalho

1.2. Objetivo do trabalho

1.3. Compostos estudados

Referências





## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Âmbito do trabalho

O conhecimento de propriedades termodinâmicas de compostos químicos e a sua sistematização num formato conveniente são essenciais para diversas aplicações científicas, tecnológicas e industriais.

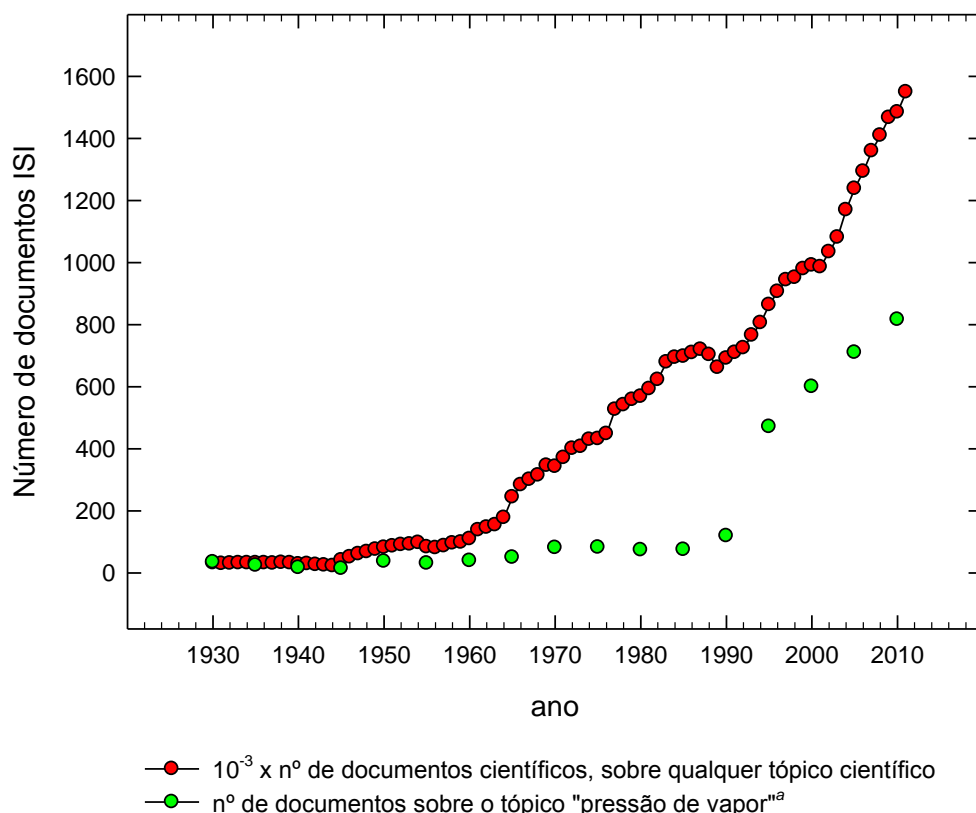
Entre as propriedades determinadas experimentalmente no presente trabalho, a pressão de vapor ocupa uma posição de destaque, quer pela extensão relativa das experiências realizadas, quer pela diversidade de propriedades termodinâmicas determinadas a partir do seu conhecimento.

A pressão de vapor de uma substância pura em equilíbrio termodinâmico com a sua fase cristalina ou líquida, a uma determinada temperatura, só depende dessa temperatura e da natureza da substância. O seu valor representa uma medida da concentração máxima, dessa substância, que pode existir na fase gasosa, a essa temperatura, quer seja, ou não, o único componente dessa fase<sup>1</sup>. A sua quantificação é frequentemente requerida para o planeamento e monitorização de diversos processos industriais [1], bem como para satisfazer recentes normas de segurança destinadas a avaliar o impacto ambiental de substâncias químicas e consequente permissão da sua utilização [2,3]. A pressão de vapor é, de facto, uma propriedade chave em estudos ambientais. Em conjunto com outras propriedades, como a solubilidade em água, permite calcular coeficientes de distribuição e constantes de Henry, desempenhando um papel preponderante na criação de modelos que visam simular a evolução da distribuição de substâncias poluentes no ambiente, sendo o seu conhecimento fundamental para resolver problemas de remediação de solos ou de sistemas aquáticos, e para o planeamento de aterros sanitários [4].

Em face desta relevância, não surpreende que o número de publicações científicas sobre pressões de vapor tenha vindo a aumentar, especialmente desde o início da década de noventa, como se pode observar na figura 1.1.

---

<sup>1</sup>Normalmente, entende-se por vapor um gás que se encontra a uma temperatura inferior à temperatura crítica, ou seja, que pode ser condensável por simples aumento da pressão.



**Figura 1.1.** Número de documentos científicos, publicados entre 1930 e 2010, indexados ao ISI Web of Knowledge sobre qualquer tópico científico, (●), e sobre pressões de vapor, (●). <sup>a</sup>Pesquisa efetuada para o tópico (“vapor pressure” OR “vapour pressure”).

O valor da pressão de vapor está intimamente relacionado com as forças que se estabelecem entre as moléculas de compostos cristalinos ou líquidos, permitindo inferir acerca da intensidade das interações/ligações intermoleculares. Estas desempenham um papel fundamental na estrutura, função e dinâmica de um grande número de sistemas químicos, cujo estudo interessa a múltiplas áreas científicas e tecnológicas, que vão desde a química supramolecular à química biológica. As forças intermoleculares são normalmente divididas entre forças de Van der Waals, que incluem as forças de dispersão de London e ligações de hidrogénio (geralmente mais intensas do que aquelas). Destas, as que mais interesse têm suscitado são as ligações de hidrogénio, pela influência crucial que exercem nas propriedades das substâncias em que ocorrem.

A ligação de hidrogénio pode ocorrer entre moléculas diferentes (ligação intermolecular) ou entre átomos, ou grupos de átomos, de uma molécula (ligação intramolecular). O seu efeito nas propriedades químicas, físicas e estruturais de vários tipos de substâncias é objeto de diversos estudos, desempenhando um papel fundamental como elemento estruturante em grandes moléculas como proteínas [5-8],

ácidos nucleicos [9-12] e polissacáridos [13-15]. São vitais para o funcionamento de determinadas enzimas [16-19], cumprindo, também, uma importante função na transferência biológica de eletrões [20-22]. O reconhecimento molecular de moléculas orgânicas [23,24] e a conceção de novos materiais capazes de se organizarem em estruturas cristalinas bem ordenadas [25-27], são mais algumas das áreas onde o conhecimento e a caracterização da ligação de hidrogénio assumem um papel primordial.

Segundo Pauling [28], Latimer e Rodebush foram os primeiros, em 1920, a utilizar a designação *ligação de hidrogénio* [29]. No entanto, a primeira monografia sobre este tema só foi publicada em 1960 por Pimentel e McClellan [30]. De acordo com estes autores, pode dizer-se que há ligação de hidrogénio quando *i)* há evidência de formação de ligação, e *ii)* existe evidência que esta ligação envolve especialmente um átomo de hidrogénio já ligado a um outro átomo. Mais tarde, Steiner [31] propôs modificar a segunda condição: uma interação  $X-H\cdots Y$  é designada “ligação de hidrogénio” se *i)* ela for uma ligação localizada e *ii)*  $X-H$  atuar como dador do protão a  $Y$  (recetor). Recentemente, um grupo de trabalho da IUPAC [32], propôs a seguinte definição:

”A ligação de hidrogénio resulta de uma interação atrativa entre o átomo de hidrogénio de uma molécula, ou de um fragmento molecular  $X-H$ , no qual  $X$  é mais eletronegativo do que  $H$ , e um átomo ou grupo de átomos, na mesma ou em diferentes moléculas, em que existe evidência de formação de ligação.”

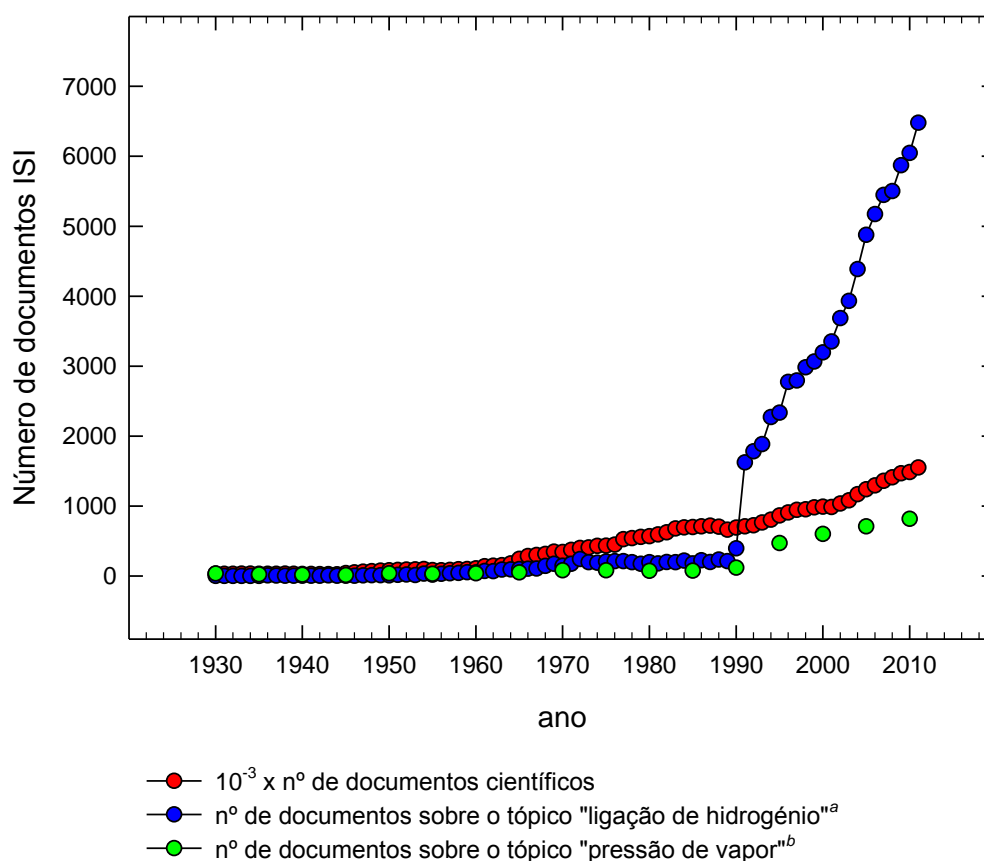
Esse grupo de trabalho descreveu ainda uma série de características típicas da ligação de hidrogénio, não sendo necessário que todas elas se manifestem. Destaca-se as seguintes:

- As forças envolvidas numa ligação de hidrogénio,  $X-H\cdots Y$ , incluem interações eletrostáticas e as que resultam da transferência de carga entre os átomos dador e recetor, além das que decorrem de uma ligação covalente parcial entre  $H$  e  $Y$ .
- Os átomos  $X$  e  $H$  estão ligados covalentemente um ao outro e a força da ligação  $H\cdots Y$ , aumenta com o aumento da eletronegatividade de  $X$ .
- O ângulo entre as duas ligações  $X-H\cdots Y$  é normalmente linear ( $180^\circ$ ); quanto mais próximo de  $180^\circ$  for esse ângulo, mais forte é a ligação de hidrogénio e menor será a distância  $H\cdots Y$ .

As ligações de hidrogénio são geralmente classificadas como ligações fortes, moderadas e fracas, considerando limites definidos para a energia da ligação que variam de autor para autor. Pauling propôs um intervalo de  $(8 \text{ a } 42) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para a energia típica de uma ligação de hidrogénio [28], enquanto que Jeffrey [33], Desiraju e

Steiner [34] propõem que esses limites sejam (63 a 170)  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para ligações fortes, (17 a 63)  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para ligações moderadas, e inferior a 17  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para ligações fracas, analogamente ao que tinha sido sugerido por Emsley [35]. A definição proposta pela IUPAC [36] não especifica um limite mínimo para a energia das ligações de hidrogénio fracas mas sugere um limite superior de (20 a 25)  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

As ligações intramoleculares de hidrogénio são estabilizadoras das moléculas em fase gasosa [37] mas, ao contrário das ligações intermoleculares de hidrogénio, têm normalmente efeito desestabilizador em fases condensadas, ao provocarem o enfraquecimento das interações intermoleculares. A importância crescente do estudo destas ligações é bem demonstrada pelo aumento do número de publicações científicas relacionadas com o tópico “ligação de hidrogénio”, que se verificou sobretudo a partir de 1991, acompanhado, curiosamente, pelo já referido aumento (embora em muito menor escala) do número de publicações sobre pressão de vapor (figura 1.2).



**Figura 1.2.** Número de documentos científicos, publicados entre 1930 e 2010, indexados ao ISI Web of Knowledge sobre qualquer tópico científico, (●), sobre pressões de vapor, (●), e sobre ligações de hidrogénio (●). <sup>a</sup>Pesquisa efetuada para o tópico ("hydrogen bond" OR "hydrogen bonding"). <sup>b</sup>Pesquisa efetuada para o tópico ("vapor pressure" OR "vapour pressure").

A variação da pressão de vapor com a temperatura foi o método experimental utilizado neste trabalho para determinar entalpias de sublimação – que representam uma medida da intensidade das interações intermoleculares em fase cristalina – e a subsequente determinação de entropias de sublimação. A análise da volatilidade dos compostos estudados, diretamente relacionada com a energia de Gibbs molar de sublimação padrão, teve em conta a influência de ambas as contribuições, entálpica e entrópica.

Os valores de entalpias de sublimação, quando adicionados a valores de entalpias de formação em fase condensada (calculados no presente trabalho para alguns dos compostos estudados, a partir de determinações de entalpias de combustão) conduziram ao cálculo de entalpias de formação em fase gasosa, resultados essenciais para a determinação ou interpretação de valores de entalpias de ligação química.

Para alguns compostos, a associação entre os valores da entropia de sublimação e os das respetivas entropias de formação em fase gasosa (determinadas a partir de cálculos teóricos, realizados por outro investigador), permitiu o cálculo de entropias de formação padrão na fase cristalina. A combinação entre entropias e entalpias de formação padrão, relativas a esta fase, conduziu à determinação da energia de Gibbs de formação padrão que é o potencial de energia adequado para avaliar a estabilidade termodinâmica dos compostos estudados. Estes resultados são essenciais para o cálculo de constantes de equilíbrio de reações químicas em que estes compostos possam intervir.

A determinação de entalpias de sublimação possibilitou também a determinação de entalpias de ligação intermolecular de hidrogénio,  $N-H\cdots O$  em benzamidas e  $O-H\cdots O$  em ácidos benzóicos substituídos. O estudo foi, posteriormente, alargado a alguns compostos heterocíclicos azotados, com o intuito de determinar entalpias de ligações intermoleculares de hidrogénio  $N-H\cdots N$ .

Devido à baixa volatilidade de muitos compostos orgânicos cristalinos, a determinação experimental da sua pressão de vapor é tecnicamente difícil, sendo frequente aparecerem publicados valores de pressões de vapor para o mesmo composto, que diferem em mais de uma ordem de grandeza para a mesma temperatura. O desenvolvimento de métodos de estimativa de pressões de vapor e de entalpias de sublimação, será especialmente útil nos casos em que a determinação experimental não é possível, ou para ajudar a selecionar entre valores discrepantes publicados na literatura.

Os resultados determinados neste trabalho, em conjunto com resultados publicados na literatura, possibilitaram o desenvolvimento de correlações que permitem estimativas de propriedades termodinâmicas de sublimação, vaporização e fusão de benzenos substituídos.

## 1.2. Objetivo do trabalho

Com este projeto pretendeu-se, essencialmente:

1. Determinar propriedades termodinâmicas de transição em fase condensada;
2. Determinar pressões de vapor a diferentes temperaturas e derivar, a partir desses resultados, propriedades termodinâmicas de sublimação e, para alguns compostos, também de vaporização;
3. Desenvolver correlações, tendo em vista a estimativa de propriedades termodinâmicas de sublimação, vaporização e fusão de benzenos substituídos;
4. Determinar entalpias de ligações intermoleculares de hidrogénio, em especial das ligações  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  e  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ . Tendo em vista a determinação de entalpias de ligações  $\text{N-H}\cdots\text{N}$ , o estudo foi posteriormente estendido a alguns compostos heterocíclicos azotados;
5. Determinar, para alguns dos compostos estudados, propriedades termodinâmicas de formação, em fases cristalina e gasosa, que permitem avaliar a sua estabilidade.

## 1.3. Compostos estudados

Os derivados do benzeno representam um extenso grupo de compostos aromáticos. A diversidade de substituintes ligados ao anel benzénico, quer em compostos naturais, quer nos que são frequentemente sintetizados em laboratório, propiciam estudos comparativos de diferentes propriedades desses compostos. A seleção dos compostos estudados (benzamidas, fenóis, ácidos aminobenzóicos e metil benzoatos) teve em vista analisar a contribuição de diferentes substituintes no anel benzénico para propriedades termodinâmicas relacionadas com a fase gasosa, com a fase cristalina e com as transições entre estas, bem como a determinação de entalpias de ligações intermoleculares de hidrogénio. Os resultados determinados são também importantes, atendendo ao impacto ambiental e/ou às aplicações industriais destes compostos:

A benzamida e vários dos seus derivados, além de serem frequentemente utilizados na síntese de diferentes compostos orgânicos [38,39], têm utilidade terapêutica, em particular no tratamento da diabetes e de questões relacionadas com a obesidade [40]. São comprovadamente inibidores do crescimento tumoral [41,42] e alguns deles são utilizados como fármacos antialérgicos [43] e antipsicóticos, essenciais no tratamento de doenças neurológicas [44]. Funcionam como fungicidas em farmacologia, repelentes [45], herbicidas [46] e intervêm em diversas aplicações industriais [47].

O uso generalizado e prolongado do fenol e seus derivados halogenados em processos industriais (produção de desinfetantes, fármacos, resinas, polímeros, etc. [48]) conduziu a extensa contaminação do meio ambiente. Estes poluentes acumulam-se no solo e em meios aquáticos e, pela sua elevada toxicidade, constituem uma permanente ameaça ambiental [49-53].

Os ácidos aminobenzóicos e seus derivados desempenham um papel fundamental em mecanismos bioquímicos de bactérias, plantas e animais [54]. São utilizados na síntese de corantes, pigmentos e perfumes, assim como na indústria farmacêutica [54], sendo igualmente reconhecidos pelo seu valor medicinal [55].

Os compostos derivados do metil benzoato são normalmente utilizados como intermediários na síntese de compostos com propriedades farmacológicas [56]. Alguns dos seus derivados funcionam como pesticidas [57], repelentes [57] e corantes [58], sendo comum a utilização de alguns destes ésteres em perfumaria [59] e na indústria alimentar como adoçantes de bebidas, gelados, gelatinas, etc. [60]. Os metil benzoatos halogenados são compostos com elevado impacto na saúde humana e no ambiente, devido à sua frequente utilização como herbicidas, inseticidas, fungicidas, lubrificantes e solventes [61].

Como já foi referido, com o principal intuito de determinar entalpias de ligações intermoleculares de hidrogénio  $N-H\cdots N$ , este estudo debruçou-se também sobre alguns compostos heterocíclicos azotados: imidazol, 1-metilimidazol e alguns dos seus derivados, pirazol, nicotinamida e *N,N*-dimetilnicotinamida. O interesse do conhecimento das propriedades termodinâmicas destes compostos prende-se também com as suas propriedades e aplicações. O imidazol está presente em várias moléculas de importância biológica, nomeadamente no aminoácido histidina. Os imidazóis são utilizados na indústria farmacêutica, estando presentes em muitos fungicidas, antiprotozoários, anti-hipertensivos [62] e em alguns anticancerígenos [63]. O composto 1-metilimidazol e seus derivados são frequentemente utilizados como precursores na síntese de líquidos iónicos [64] e de polímeros que se ligam seletivamente a sequências específicas de DNA de cadeia dupla [65]. A nicotinamida



(também referida como vitamina B<sub>3</sub>) tem propriedades anti-inflamatórias [66] e ansiolíticas [67], sendo um poderoso nootrópico [67], antiamnésico [68] e anti-hipóxico [68]; é também usada em fármacos anticancerígenos [69,70]. Os compostos derivados do pirazol apresentam propriedades analgésica, anti-inflamatória, antipirética, antiarrítmica, antidiabética e antibacteriana [71].

No total, foram estudados 50 compostos, utilizando as técnicas experimentais identificadas na tabela 1.1.

**Tabela 1.1.** Técnicas experimentais utilizadas na determinação de propriedades termodinâmicas de cada um dos compostos estudados neste trabalho

Composto	DSC	PVC-EK	PVC-MD	PVL-MD	CCBE
<b>Benzamidas</b>					
Benzamida	●	●	●	●	○
<i>N</i> -Metilbenzamida	●	●	●	●	○
<i>N,N</i> -Dimetilbenzamida	●	○	●	●	○
<i>o</i> -Fluorobenizamida	●	●	●	●	○
<i>m</i> -Fluorobenizamida	●	●	●	●	○
<i>p</i> -Fluorobenizamida	●	○	●	●	○
<i>o</i> -Aminobenizamida	●	●	○	○	●
<i>m</i> -Aminobenizamida	●	●	○	○	●
<i>p</i> -Aminobenizamida	●	●	○	○	●
<i>o</i> -Metilbenzamida	●	●	○	○	●
<i>m</i> -Metilbenzamida	●	●	○	○	●
<i>p</i> -Metilbenzamida	●	●	○	○	●
<i>o</i> -Metoxibenizamida	●	●	○	○	●
<i>m</i> -Metoxibenizamida	●	●	○	○	●
<i>p</i> -Metoxibenizamida	●	●	○	○	●

(Tabela 1.1. Continuação)

Composto	DSC	PVC-EK	PVC-MD	PVL-MD	CCBE
<b>Metil benzoatos</b>					
Metil <i>p</i> -metilbenzoato	●	○	●	●	○
Metil <i>o</i> -aminobenzoato	●	○	○	●	○
Metil <i>m</i> -aminobenzoato	●	○	●	●	○
Metil <i>p</i> -aminobenzoato	●	●	●	●	○
Metil <i>p</i> -(metilamino)benzoato	●	●	●	●	○
Metil <i>p</i> -(dimetilamino)benzoato	●	●	●	●	○
Metil <i>p</i> -fluorobenzoato	●	○	○	●	○
Metil <i>p</i> -clorobenzoato	●	○	●	●	○
Metil <i>p</i> -bromobenzoato	●	○	●	●	○
Metil <i>p</i> -iodobenzoato	●	○	●	●	○
Metil <i>p</i> -hidroxibenzoato	●	●	●	●	○
Metil <i>p</i> -metoxibenzoato	●	○	●	●	○
Metil <i>p</i> -cianobenzoato	●	○	●	●	○
<b><i>p</i>-Halofenóis</b>					
<i>p</i> -Fluorofenol	●	○	●	●	○
<i>p</i> -Clorofenol	●	○	●	●	○
<i>p</i> -Bromofenol	●	○	●	●	○
<i>p</i> -Iodofenol	●	○	●	●	○
<b>Ácidos aminobenzóicos substituídos</b>					
Ácido 2-amino-3-metoxibenzóico	●	●	○	○	●
Ácido 2-amino-5-metoxibenzóico	●	●	○	○	●
Ácido 3-amino-4-metoxibenzóico	●	●	○	○	●
Ácido 3-amino-5-metoxibenzóico	●	●	○	○	●
Ácido 4-amino-3-metoxibenzóico	●	●	○	○	●
Ácido 2-amino-5-nitrobenzóico	●	●	○	○	○
Ácido 3-amino-5-nitrobenzóico	●	●	○	○	○
Ácido 4-amino-3-nitrobenzóico	●	●	○	○	○

(Tabela 1.1. Continuação)

Composto	DSC	PVC-EK	PVC-MD	PVL-MD	CCBE
<b>Compostos heterocíclicos azotados</b>					
Imidazol	●	○	●	●	○
1-Metilimidazol	●	○	●	●	○
4,5-Dicloroimidazol	●	○	●	○	○
4,5-Dicloro-1-metilimidazol	●	○	●	●	○
4,5-Dicianoimidazol	●	●	○	○	○
4,5-Diciano-1-metilimidazol	●	○	●	●	○
1-Metilbenzimidazol	●	○	●	●	○
1-Metilpirazol	●	○	○	●	○
Nicotinamida	●	○	●	●	○
<i>N,N</i> -dimetilnicotinamida	●	○	●	●	○

DSC, entalpias e temperaturas de transição em fase condensada, determinadas por calorimetria diferencial de varrimento; PVC-EK, pressões de vapor da fase cristalina, determinadas pelo método de efusão de Knudsen; PVC-MD, pressões de vapor da fase cristalina, determinadas pelo método estático (manómetro de diafragma); PVL-MD, pressões de vapor da fase líquida, determinadas pelo método estático (manómetro de diafragma); CCBE, energias internas de combustão utilizando calorimetria de combustão em bomba estática. ●, determinações realizadas; ○, determinações não realizadas.

Para quatro dos compostos cujo estudo estava inicialmente previsto (ácidos 3-amino-4-hidroxibenzóico, 5-amino-2-hidroxibenzóico, 2-amino-5-hidroxibenzóico e 3,5-diaminobenzóico) não foi possível obter amostras com um grau de pureza suficiente apesar dos processos de purificação a que foram sujeitas (recristalização em diferentes solventes e sublimação), pelo que o seu estudo não foi concluído.

Os estudos realizados neste trabalho propiciaram a publicação de 14 artigos científicos [37,72-84].

## Referências do capítulo 1

- [1] T. E. Dauber, *J.Chem. Eng. Data* 41 (1996) 5345–5350.
- [2] [http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/index_en.htm)  
(acedido em 10-09-2013)
- [3] <http://www.fda.gov/downloads/Drugs/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/Guidances/ucm070561.pdf>  
(acedido em 10-09-2013)
- [4] A. Delle Site, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26 (1996) 942–946.
- [5] D. Bordo, P. Argos, *J. Mol. Biol.* 243 (1994) 504–519.
- [6] S. -Y. Sheu, H. L. Selzle, E. W. Schlag, D. -Y. Yang, *Chem. Phys. Lett.* 462 (2008) 1–5.
- [7] J. U. Bowie, *Curr. Opin. Struct. Biol.* 21 (2011) 42–49.
- [8] A. Bondar, S. H. White, *Biochim. Biophys. Acta* 1818 (2012) 942–950.
- [9] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* 171 (1953) 737–738; (citado na referência [33]).
- [10] M. Molina, P. Carmona, *J. Mol. Struct.* 175 (1988) 283–288.
- [11] A. C. Cheng, W. W. Chen, C. N. Fuhrmann, A. D. Frankel, *J. Mol. Biol.* 327 (2003) 781–796.
- [12] A. Shankar, A. Jagota, J. Mittal, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 12088–12094.
- [13] K. Gessler, N. Krauss, T. Steiner, C. Betzel, C. Sandman, W. Saenger, *Science* 266 (1994) 1027–1029; (citado na referência [33]).
- [14] E. Dickinson *Trends in Food Sci.Tech.*, 9 (1998) 347–354.

- [15] S. Fukui, T. Feizi, C. Galustian, A. M. Lawson, W. G. Chai, *Nat. Biotechnol.* 20 (2002) 1011–1017; (citado em: S. Shang, L. Zhu, J. Fan, *Carbohydr. Polym.* 93 (2013) 561–573).
- [16] N. Armesto, S. Fernández, M. Ferrero, V. Gotor, *Tetrahedron*, 62 (2006) 5401–5410.
- [17] K. B. Schowen, H. -H. Limbach, G. S. Denisov, R. L. Schowen, *Biochim. et Biophys. Acta* 1458 (2000) 43–62.
- [18] S. O. Shan, D. Herschlag, *Methods Enzymol.* 308 (1999) 246–276.
- [19] L. Simón, J. M. Goodman, *J. Org. Chem.* 75 (2010) 1831–1840.
- [20] D. A. Williamson, B. E. Bowler, *Tetrahedron* 52 (1996) 12357–12372.
- [21] C. -Y. Lee, *FEBS Lett.* 299 (1992) 119–123.
- [22] V. Z. Paschenko, B. N. Korvatovsky, S. L. Logunov, A. A. Kononenko, P. P. Knox, N. I. Zakharova, N. P. Grishanova, A. B. Rubin, *FEBS Lett.* 214 (1987) 28–34.
- [23] G. A. Jeffrey, *Food Chem.* 56 (1996) 241–246.
- [24] O. Aruksankunwong, S. Hannongbua, P. Wolschann, *J. Mol. Struct.* 790 (2006) 174–182.
- [25] B. K. Saha, A. Nangia, M. Jaskólski, *Cryst. Eng. Comm.* 7 (58) (2005) 355–358.
- [26] G. R. Desiraju, *J. Mol. Struct.* 656 (2003) 5–15.
- [27] V. Videnova-Adrabińska, *J. Mol. Struct.* 374 (1996) 199–222.
- [28] L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY (1960).

- [29] W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 1419; (citado na referência [32]).
- [30] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, WH Freeman and Co., San Francisco (1960).
- [31] S. Scheiner, *Hydrogen Bonding, A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, Oxford (1997).
- [32] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadle, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 1619–1636.
- [33] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford, University Press, (1997).
- [34] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford (1999).
- [35] J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* 9 (1980) 91; (citado na referência [32]).
- [36] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* 2nd Edition (1997); (citado na referência [32]).
- [37] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, M. A. R. Matos, V. M. F. Morais, *J. Chem. Thermodyn.* 59 (2013) 222–232.
- [38] S. Minakata, Y. Morino, T. Ide, Y. Oderaotoshi, M. Komatsu, *Chem. Commun.* (2007) 3279–3281.
- [39] A. C. Donnelly, H. Zhao, B. R. Kusuma, B. S. J. Blagg, *Med. Chem. Commun.*, 1 (2010) 165–170.
- [40] <<http://www.Free Patentsonline.com/>> Patent No: US 7659287 B2.
- [41] A. Ludwig, M. Dietel, G. SchÄfer, K. Muller, H. Hilz, *Cancer Res.* 50 (1990) 2470–2475.

- [42] Y. Hirata, M. Hirata, Y. Kawaratani, M. Shibano, M. Taniguchi, M. Yasuda, Y. Ohmomo, Y. Nagaoka, K. Baba, S. Uesato, *Med. Chem. Lett.* 22 (2012) 1926–1930.
- [43] J. H. Sellstedt, C. J. Guinosso , A. J. Begany, S. C. Bell , M. Rosenthale, *J. Med. Chem.* 18 (9) (1975) 926–933.
- [44] M. Maitre, C. Ratomponirina, S. Gobaille, Y. Hodé, V. Hechler, *Eur. J. Pharm.* 256 (1994) 211–214.
- [45] V. J. Hellestad, B. A. Witthuhn, A. M. Fallon, *Cell. Biol. Toxicol.* 27 (2) (2011) 149–57.
- [46] European Food Safety Authority, *EFSA Journal*, 10 (2) 2596 (2012) 1–62.
- [47] V. Krishnakumar, K. Murugeswari, N. Surumbarkuzhali, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spect.* 114 (2013) 410–420.
- [48] M. Weber, M. Kleine-Boyman, *Phenol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2004).
- [49] S. Rayne, K. Forest, K. J. Friesen, *Environ. Int.* 35 (2009) 425–437.
- [50] B. Key, R. D. Howell, C. S. Cridlle, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2445–2454.
- [51] M. M. Haggblom, *FEMS Microbiol. Rev.* 9 (1992) 29–71.
- [52] G. M. Zaitsev, J. S. Uotila, I. V. Tsitko, A. G. Lobanok, M. S. Salkinoja-Salonen, *Appl. Environ. Microbiol.* 61 (1995) 4191–4201.
- [53] K. Shimoda, H. Hamada, *Environ. Health Insights* 4 (2010) 87–91.
- [54] S. Solar, N. Getoff, R. Zona, W. Solar, *Rad. Phys. Chem.* 80 (2011) 932–936.
- [55] P. W, Manley, P. Furet, G. Bold, J. Bruggen, J. Mestan, Th. Meyer, Ch. R. Schnell, J. Wood, *J. Med. Chem.* 45 (2002) 5687–5693.
- [56] I. D. Linney *et al.*, U.S. Patent 7,105,558, 2006.

- [57] M. R. Kare, U.S. Patent 2,967,128, 1961; (citado em: L. Clark, J. Cummings, S. Bird, E. Aronov, *Pestic. Sci.* 39 (1993) 313–317).
- [58] H. U. S. Von Der Eltz, Patent 4,094,636, 1978.
- [59] P. J. Bedoukian, “*Perfumery synthetics and isolates*”, D. Van Nostrand Co, Inc. N.Y., (1951) 54–61; (citado em: L. R. Askham, *Proc. Vertebr. Pest. Conf.* 15 (1992) 137–141).
- [60] T. E. Furia, N. Bellanca, “*Feneroli’s Handbook of Flavor Ingredients*”, vol. 2, CRC Press, Cleveland, (1989) 346 (second Ed); (citado em: L. R. Askham, *Proc. Vertebr. Pest. Conf.* 15 (1992) 137–141).
- [61] K. Kuntze, P. Kiefer, S. Baumann, J. Seifert, M. v. Bergen, J. A. Vorholt, M. Boll, *Mol. Microbiol.* 82 (2011) 758–769.
- [62] H. R. Sreepad, *Intl. J. Biomed. Pharma. Sci.* 4 (2013) 978–984.
- [63] G. Mariappan, L. Sutharson, T. P. Srivastav, D. Kumar, U. Patangia, *Pharmacol.* 3 (2012) 258–266.
- [64] S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, V. N. Emel’yanenko, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 4404–4411.
- [65] E. E. Baird, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6141–6146.
- [66] N. M. Niren, *Cutis* 77 (2006) 11–16.
- [67] R. A. Akhundov, A. A. Sultanov, R. A. Gadzhily, R. V. Sadykhov, *Biull. Eksp. Biol. Med.* 115 (1993) 487–91; (citado em <http://en.wikipedia.org/wiki/Nicotinamide>)
- [68] R. A. Akhundov, V. A. Zagorevskii, T. A. Voronina, *Biull. Eksp. Biol. Med.* 110 (1990) 384–386; (citado em <http://en.wikipedia.org/wiki/Nicotinamide>)
- [69] M. I. Saunders, P. J. Hoskin, K. Pigott, M. E.B. Powell, K. Goodchild, S. Dische, J. Denekamp, M. R. L. Stratford, M. F. Dennis, A. M. Rojas, *Radiother. Oncol.* 45 (1997) 159–166.



- [70] F. P. D'Andrea, A. Safwat, M. Kassem, L. Gautier, J. Overgaard, M. R. Horsman, *Radiother. Oncol.* 99 (2011) 373–378.
- [71] A. Chauhan, P. K. Sharma, N. Kaushik, *Int. J. Chem. Tech. Res.* 3 (2011) 11–17.
- [72] M. J. S. Monte, A. R. R. P. Almeida, M. A. R. Matos, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 419–423.
- [73] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 3507–3512.
- [74] A. R. R. P. Almeida, M. A. R. Matos, V. M. F. Morais, M. J. S. Monte, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 11570–11575.
- [75] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 5230–5236.
- [76] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 4862–4867.
- [77] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* 44 (2012) 163–168.
- [78] A. R. R. P. Almeida, M. A. R. Matos, M. J. S. Monte, V. M. F. Morais, *J. Chem. Thermodyn.* 47 (2012) 81–89.
- [79] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* 53 (2012) 100–107.
- [80] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 160–168.
- [81] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* 65 (2013) 150–158.
- [82] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte *Struct. Chem.* (2013). *In press*. Disponível online desde 3 de Junho de 2013. Doi: 10.1007/s11224-013-0290-5.
- [83] M. J. S. Monte, A. R. R. P. Almeida, *Struct. Chem.* (2013). *In press*. Disponível online desde 6 de Junho de 2013. Doi: 10.1007/s11224-013-0291-4.
- [84] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, M. A. R. Matos, V. M. F. Morais, *J. Chem. Thermodyn.* (2013). *In press*. Disponível online desde 11 de Julho de 2013. Doi: 10.1016/j.jct.2013.06.022.

# CAPÍTULO 2

## MÉTODOS EXPERIMENTAIS

- 
- 2.1. Purificação e Análise de Pureza
    - 2.1.1. Métodos de purificação dos compostos
    - 2.1.2. Cromatografia gasosa
  - 2.2. Análise Térmica
    - 2.2.1. Calorimetria diferencial de varrimento
    - 2.2.2. Calibração e condições experimentais
  - 2.3. Calorimetria de Combustão em Bomba Estática
    - 2.3.1. Introdução
    - 2.3.2. Descrição do calorímetro de combustão
    - 2.3.3. Análise dos produtos da reação
    - 2.3.4. Auxiliares de combustão
    - 2.3.5. Fundamentos da técnica
  - 2.4. Determinação de Pressões de Vapor
    - 2.4.1. Introdução
    - 2.4.2. Equações de pressões de vapor
    - 2.4.3. Métodos experimentais de determinação de pressões de vapor
    - 2.4.4. Técnicas experimentais utilizadas no presente trabalho



## **2.1. PURIFICAÇÃO E ANÁLISE DE PUREZA**

## 2.1. Purificação e análise de pureza

### 2.1.1. Métodos de purificação dos compostos

Os compostos estudados neste trabalho foram obtidos comercialmente das empresas Sigma-Aldrich, Alfa-Aesar e Tokyo Chemical Industry, com um grau de pureza variável entre 96 % e 99 %. Quando o grau de pureza, certificado pelo fabricante, foi considerado satisfatório para as determinações experimentais, os compostos foram estudados sem purificação adicional. No entanto, a maioria dos compostos foi sujeita a processos de purificação antes de qualquer determinação experimental. Os compostos sólidos à temperatura ambiente foram purificados por sublimação a pressão reduzida (cerca de 1 Pa). Dos quatro compostos líquidos estudados, três foram fornecidos com um grau de pureza considerado suficiente, sendo o outro purificado por destilação (também à referida pressão reduzida). A proveniência, purificação e análise de pureza de cada composto estão devidamente descritas no capítulo 3 (resultados experimentais).

### 2.1.2. Cromatografia gasosa

A pureza dos compostos estudados foi avaliada por cromatografia gasosa (gás-líquido). As análises foram realizadas num cromatógrafo Agilent, modelo 4890D, equipado com uma coluna semi-capilar HP-5 de 15 m de comprimento e 0.53 mm de diâmetro. A fase estacionária é constituída por 5 % difenil e 95 % dimetilpolisiloxano, permitindo atingir uma temperatura máxima de cerca de 573 K. A deteção do sinal à saída da coluna é efetuada por um detetor de ionização de chama (FID, *flame ionization detector*), alimentado por um fluxo de  $28 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de hidrogénio. Utilizou-se ar comprimido ( $307 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) como gás arrastador e azoto ( $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) como gás auxiliar. O software *HP GC Chem Station Rev.* (fornecido pelo fabricante), permite visualizar em tempo real o sinal detetado, sendo este proporcional às massas de material ionizado no detetor.

A solubilidade dos compostos foi testada em diversos solventes (dimetilformamida, acetona ou etanol) sendo a solução com o solvente selecionado posteriormente introduzida (cerca de  $1 \text{ mm}^3$ ) no injetor do cromatógrafo. Para permitir que o solvente fosse rapidamente vaporizado e detetado, definiu-se um período de estabilização de 1 minuto a uma temperatura inicial previamente escolhida, seguida de uma rampa de aquecimento a uma velocidade de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  até uma temperatura final pré-estabelecida que permanecia constante durante um período de tempo adequado para assegurar a saída da totalidade do composto da coluna.

## **2.2. ANÁLISE TÉRMICA**

## 2.2. Análise térmica

### 2.2.1. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC, *differential scanning calorimetry*) é um método de análise térmica que permite obter informação qualitativa e quantitativa sobre a variação de propriedades físicas de uma substância associadas a processos que decorram com libertação ou absorção de calor, em função da temperatura, quando essa substância é submetida a um programa de aquecimento ou arrefecimento controlado. A palavra “diferencial” traduz a utilização de dois sensores idênticos, um dedicado ao cadinho contendo a amostra e outro à referência (cadinho vazio semelhante ao que contém a amostra). Cada um dos cadinhos é colocado numa das duas câmaras existentes no interior da célula calorimétrica, onde estão incorporados os termopares (que podem ser os constituintes de uma termopilha que mede o fluxo térmico entre as duas câmaras [1]) e as resistências de aquecimento. O sinal emitido pelo calorímetro depende da diferença entre a resposta dos dois sensores [2] à variação imposta de temperatura, sendo tratado por um programa de computador que adicionalmente regula as várias funções de controlo do calorímetro.

A característica fundamental de uma curva de DSC (termograma) é a alteração do sinal da linha de base que pode ser definida como o sinal de fluxo de calor em função do tempo, ou da temperatura. A linha de base está relacionada com a capacidade calorífica da amostra, quando não ocorrem transições de fase. Quando ocorre uma transformação endotérmica ou exotérmica, esta provoca um desvio da linha de base, sob a forma de uma banda, podendo esse desvio ser positivo ou negativo. No calorímetro utilizado no presente trabalho um desvio negativo no termograma corresponde a um processo endotérmico (por exemplo, a fusão) enquanto que um desvio positivo corresponde a um processo exotérmico (por exemplo, a cristalização).

A versatilidade da análise calorimétrica diferencial pode ser comprovada quer pela informação que fornece – temperaturas e entalpias de transição em fase condensada, deteção de processos de decomposição térmica, etc. –, quer pela diversidade de materiais que podem ser estudados, tais como: cristais líquidos; fármacos; materiais biológicos; metais; polímeros; vidros e cerâmicas; óleos; barros e minerais; carvão; lenhite e madeira, etc [2].

### 2.2.2. Calibração e condições experimentais

O comportamento térmico dos compostos estudados foi analisado utilizando um calorímetro SETARAM DSC 141 com compensação de potência, cuja descrição e modo de funcionamento detalhado se encontram no manual que acompanha o aparelho [1].

A seleção dos cadinhos a utilizar nas experiências de DSC prende-se com as características da amostra a ser analisada e com as propriedades que se pretende determinar. Existem três tipos de cadinhos disponíveis para o calorímetro DSC-141. Dois de alumínio (30 e 100 mm<sup>3</sup>) e um de aço inoxidável (30 mm<sup>3</sup>). Os cadinhos de alumínio de menor volume são, normalmente, utilizados para pequenas massas de composto sólido e os de volume médio para uma massa maior ou para líquidos. Os cadinhos de aço inoxidável são geralmente utilizados para compostos sólidos com pressões de vapor elevadas, amostras líquidas ou que apresentem potencial de decomposição no intervalo experimental de temperatura.

Neste trabalho, utilizaram-se cadinhos de aço inox para a realização das experiências relativas aos ácidos aminometoxibenzóicos. No entanto, este produto foi descontinuado tendo sido substituído por outro de custo substancialmente superior, optando-se pela utilização de cadinhos de alumínio hermeticamente selados para o estudo de transições de fase de todos os outros compostos. Para alguns compostos mais voláteis foi necessário a utilização de um disco de alumínio prensado entre o cadinho e a tampa para garantir a sua hermeticidade.

Uma vez que o sinal obtido no calorímetro depende não só do processo térmico que ocorre, mas também de fatores inerentes ao próprio calorímetro, como atraso na resposta ou falhas na deteção completa do fluxo térmico, é necessário efetuar a sua calibração. Tanto quanto possível esta deve ser efetuada, quer em termos de temperatura quer de potência, nas mesmas condições experimentais em que se realizam os ensaios com as amostras a analisar.

Foram realizadas duas calibrações do calorímetro durante a execução experimental deste trabalho, à velocidade de varrimento térmico de  $3.33 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ . A primeira, utilizando cadinhos de aço inoxidável, foi realizada por outro investigador [3]. Na segunda calibração, mais recente, foram utilizados cadinhos de alumínio. A escala de temperatura foi calibrada através da medição da temperatura de fusão,  $T_{\text{fus}}$ , de quatro substâncias recomendadas [4]: índio (Aldrich, 99.999 %),  $T_{\text{fus}} = 429.75 \text{ K}$ ; ácido benzóico (NIST, 39j),  $T_{\text{fus}} = 395.50 \text{ K}$ ; naftaleno (Aldrich, 99.9 %),  $T_{\text{fus}} = 353.35 \text{ K}$  e estanho (Aldrich, 99 %),  $T_{\text{fus}} = 505.08 \text{ K}$ . A escala de fluxo de calor foi calibrada com



índio de elevada pureza (Aldrich, 99.999%), cuja entalpia de fusão é  $\Delta_{cr}^l H_m = (3286 \pm 13) \text{ J mol}^{-1}$  [4].

Em cada experiência de DSC utilizou-se uma amostra fresca e foram realizados varrimentos térmicos, com uma velocidade igual à utilizada na calibração, entre a temperatura inicial (geralmente, 298 K) e a temperatura final (aproximadamente 15 K acima da temperatura de fusão), sob fluxo constante de azoto. A ausência de decomposição era confirmada através de um segundo varrimento térmico com a mesma amostra, depois de arrefecida.

Para compostos líquidos à temperatura ambiente, ou sólidos com temperaturas de fusão inferiores a cerca de 305 K, os varrimentos térmicos partiram de uma temperatura inicial inferior a 298 K, utilizando como fonte fria azoto líquido.

### **2.3. CALORIMETRIA DE COMBUSTÃO EM BOMBA ESTÁTICA**

## 2.3. Calorimetria de combustão em bomba estática

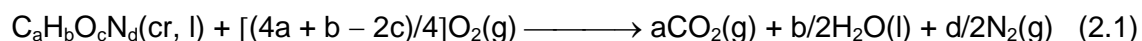
### 2.3.1. Introdução

A calorimetria de combustão, introduzida por Berthelot (1827-1907) [5], é frequentemente utilizada para a determinação de entalpias de formação de compostos orgânicos de baixa reatividade, em fase condensada.

Esta técnica experimental consiste na determinação da quantidade de energia libertada numa reação de combustão completa, num vaso reacional fechado – bomba de combustão – sob condições rigorosamente conhecidas. A reação de combustão deve ser rápida, completa, sem reações laterais, devendo ser possível uma caracterização exata dos estados inicial e final. A libertação de uma quantidade de energia, por unidade de massa de amostra estudada, facilmente mensurável é outra condição importante para o sucesso das experiências. O calor libertado na reação é calculado através da medição da variação de temperatura do fluido calorimétrico (água ou outro fluido de elevada condutividade térmica) onde o vaso reacional fechado é mergulhado durante a experiência de combustão. Comparando as variações de temperatura observadas na combustão do composto em estudo com as verificadas na combustão de um composto padrão (p.e., ácido benzóico), é possível determinar aquela quantidade de calor que, em condições de volume constante, representa a variação de energia interna da reação de combustão,  $\Delta_c U$ . Este valor é corrigido para o estado padrão ( $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ ) - correções de Washburn [6] - e para uma temperatura de referência (normalmente,  $T = 298.15 \text{ K}$ ).

Geralmente, o calorímetro de combustão é do tipo isoperibol, onde o vaso reacional (“calorímetro”) se encontra rodeado por uma “vizinhança” (banho) que permanece a uma temperatura constante  $T_v$ , independentemente da temperatura do “calorímetro”. A “vizinhança” deve ter uma capacidade calorífica elevada, sendo a resistência térmica entre esta e o “calorímetro” bem definida, de modo que as trocas de calor deliberadamente permitidas, sejam pequenas e rigorosamente determinadas.

A determinação da energia de combustão de compostos orgânicos constituídos apenas por C, H, O e N é normalmente efetuada recorrendo à calorimetria de combustão em bomba estática, uma vez que para este tipo de compostos o estado final da reação é de fácil caracterização, como se pode deduzir da equação química que a traduz:



Com efeito, os produtos de reação são simples e os valores das respetivas energias de formação bem conhecidos.

### **2.3.2. Descrição do calorímetro de combustão**

Os valores da energia mássica de combustão padrão de 14 derivados do benzeno (9 benzamidas e 5 ácidos aminometoxibenzóicos) foram determinados utilizando um calorímetro construído no Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto, baseado no esquema do calorímetro de Dickinson [7]. A sua descrição detalhada encontra-se na literatura [8,9], mas serão referidos a seguir os aspetos mais importantes.

#### **2.3.2.1. Bomba estática de combustão**

A bomba estática de combustão utilizada neste trabalho (Parr modelo 1108) foi adquirida à empresa Parr Instruments Company, Illinois, E.U.A., sendo constituída por três componentes distintos: corpo, cabeça da bomba e anel de selagem (figura 2.1).

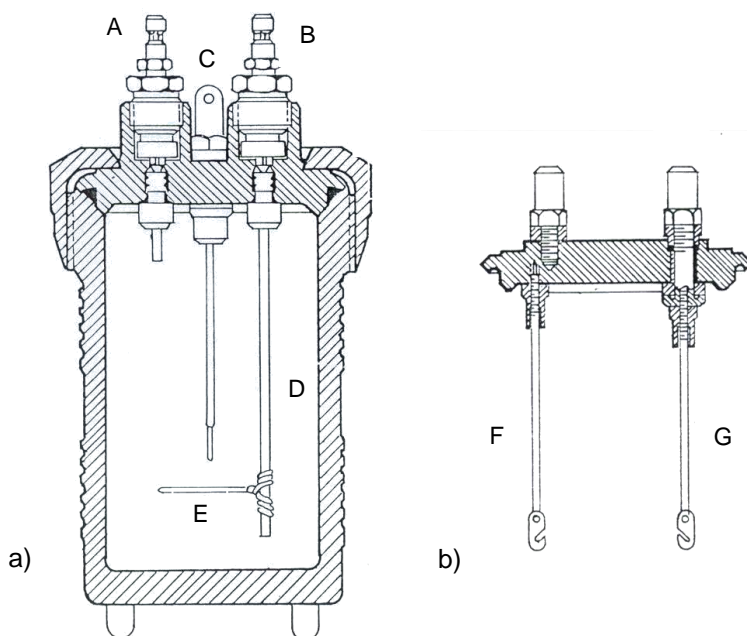
O corpo da bomba, construído em aço inoxidável estabilizado com nióbio, possui um volume interno de 342 cm<sup>3</sup> e uma espessura de parede capaz de suportar uma pressão de oxigénio até cerca de 4 MPa.

A cabeça da bomba (figura 2.2), igualmente em aço inox, possui duas válvulas - uma de entrada (B) e outra de saída (A) de gases - e dois elétrodos, dispostos paralelamente entre si, estando um deles isolado (F) e o outro em contacto elétrico (G) com a bomba. O contacto entre os dois elétrodos estabelece-se através de um fio fino de platina que, à passagem de corrente elétrica proveniente da descarga de um condensador de capacidade 1400 μF, fica incandescente provocando a ignição da amostra através de um rastilho de algodão a ele ligado por um nó. O cadinho, contendo a amostra, é suspenso num suporte adequado (E) que se encontra fixado no extremo do tubo de entrada dos gases (D) - figura 2.2.

O corpo da bomba é fechado manualmente, adaptando a este a cabeça da bomba, com posterior rotação do anel de selagem (em liga de bronze-alumínio).



**Figura 2.1.** Componentes da bomba de combustão. A, corpo da bomba; B, anel de selagem; C, cabeça da bomba.



**Figura 2.2.** (a) Esquema da bomba de combustão: corte longitudinal pelo plano que contém as válvulas A de saída dos gases e B de entrada dos gases, sendo C o terminal de ligação ao exterior, D o tubo de entrada de oxigénio e E o anel de suporte ao cadinho; (b) Esquema da tampa da bomba de combustão – corte longitudinal pelo plano que contém os elétrodos F e G.

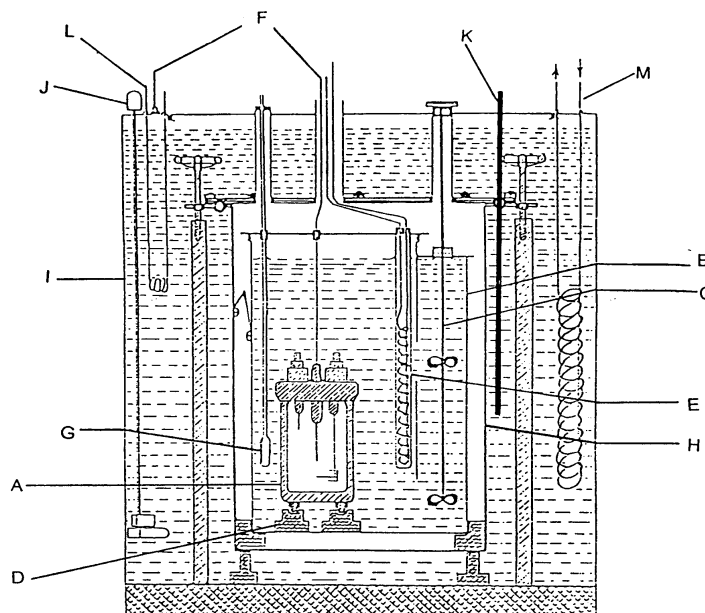
### 2.3.2.2. Vaso calorimétrico

Na figura 2.3 é possível visualizar o vaso calorimétrico (B), construído em cobre cromado, onde é introduzida a bomba de combustão. Este vaso possui um agitador de pás (C) cuja função é facilitar a circulação da água em torno da bomba, mantendo a temperatura daquela uniforme.

O vaso calorimétrico possui uma tampa com dois orifícios: um para a passagem da ligação entre o elétrico isolado e a unidade de ignição e outro para a entrada de uma sonda de um termómetro de quartzo (modelo HP 2804A) com precisão de  $\pm 1 \times 10^{-4}$  K. A aquisição dos valores de temperatura é efetuada através do programa LABTERMO [10], que se encontra instalado num computador interfaciado ao termómetro. O interior da tampa possui, ainda, um tubo em cobre onde se encontra uma resistência de aquecimento ( $\sim 300 \Omega$ ).

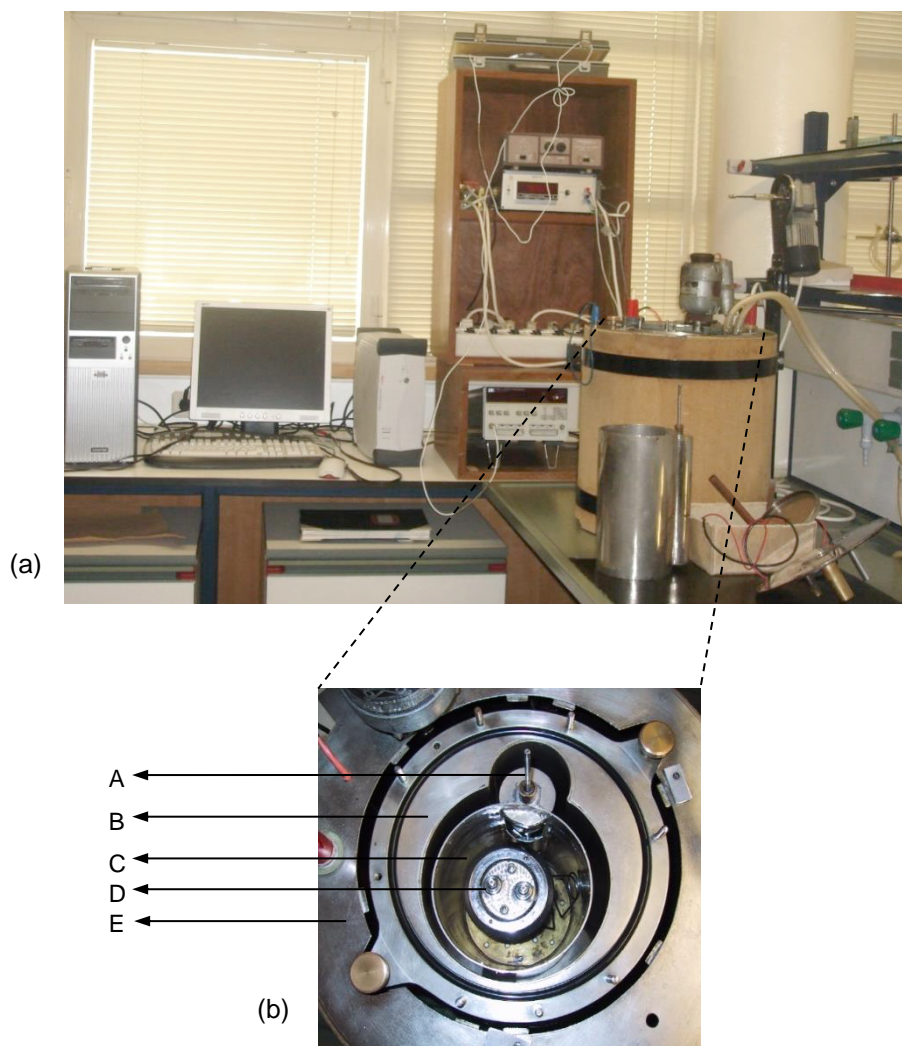
### 2.3.2.3. Banho termostatzado

O banho termostatzado, (I - figura 2.3), comporta cerca de 40 dm<sup>3</sup> de água que é mantida a temperatura constante ( $T \approx 301$  K) controlada com uma precisão de  $\pm 1 \times 10^{-3}$  K através de um aparelho Tronac, modelo PTC 41, com o auxílio de uma resistência de aquecimento (L) e de uma serpentina de cobre (M) por onde circula água (fonte fria). O vaso calorimétrico é introduzido num recipiente metálico (H) que se encontra no interior do banho termostatzado. Este recipiente possui três pinos que, para além de atuarem como suporte do calorímetro, garantem que a distância entre as paredes deste e do recipiente metálico seja uniforme e de 1 cm.



**Figura 2.3.** Esquema representativo do sistema calorimétrico de combustão em bomba estática: A, bomba de combustão; B, vaso calorimétrico; C, agitador de pás; D, suporte em forma de anel; E, resistência de aquecimento; F, ligação à unidade de ignição; G, sonda do termómetro de quartzo; H, recipiente metálico; I, banho termostatzado; J, agitador; K, “sensor” do controlador da temperatura; L, resistência de aquecimento; M, serpentina de refrigeração.

Na figura 2.4 apresenta-se uma fotografia do calorímetro e dos sistemas de aquisição de dados, de ignição e de controlo de temperatura, bem como uma fotografia do plano de topo do sistema calorimétrico antes de se colocar as tampas e mergulhar no banho.



**Figura 2.4.** (a) Imagem do calorímetro de bomba estática, sistemas de aquisição de dados, de ignição e de controlo de temperatura. (b) Imagem do calorímetro sem tampas: vista de topo: A, agitador de pás; B, recipiente metálico; C, vaso calorimétrico contendo água; D, bomba de combustão; E, banho termostático.

#### 2.3.2.4. Procedimento experimental

Numa experiência de combustão de compostos no estado sólido (caso do presente trabalho), a amostra é prensada sob a forma de pastilha e pesada juntamente com o cadinho de platina (balança Mettler AE 240) com uma precisão de  $\pm 1 \times 10^{-5}$  g.

Procede-se à montagem da bomba. O cadinho com a amostra é colocado no respetivo suporte, e estabelece-se o contacto elétrico entre os dois elétrodos através do fio de platina. O fio de algodão, previamente pesado, é preso por uma das extremidades ao fio de platina, sendo o outro extremo colocado sob a pastilha do composto. Introduce-se  $1.00 \text{ cm}^3$  de água desionizada dentro da bomba, que é fechada adaptando a tampa e apertando convenientemente o anel de selagem. Purga-se duas vezes consecutivas com oxigénio, a 1.5 MPa, e finalmente a bomba é pressurizada a 3 MPa, com oxigénio.

Coloca-se a bomba no vaso calorimétrico contendo 3119.6 g (balança Mettler PC 8000) de água destilada. Este é inserido no recipiente metálico que é, seguidamente, imerso no banho termostatzado. Após se efetuarem os contactos elétricos, introduz-se a sonda do termómetro de quartzo no vaso calorimétrico. Uma resistência interna permite o aquecimento da água no interior do vaso até à temperatura de cerca de 297.82 K. Uma vez atingida esta temperatura, a resistência interna é desligada, seguindo-se um período de estabilização. Quando a temperatura da água sofre incrementos médios constantes de  $(14 \text{ a } 16) \times 10^{-4}$  K, inicia-se o registo de temperatura (de 10 em 10 segundos) de forma a obter pelo menos 100 registos antes de se fazer a ignição da amostra.

Quando a temperatura atinge o valor  $T = 298.15$  K procede-se à ignição da amostra, provocando a descarga do condensador através do fio de platina e registando a diferença de potencial antes e após a ignição. Seguidamente, são efetuados mais 200 registos de temperatura; 100 dos quais referentes ao período principal (ou reacional) e os outros 100 ao período final.

Depois da experiência de combustão concluída, todos os contactos elétricos são desligados e a bomba é retirada do interior do calorímetro, para se proceder à recolha do  $\text{CO}_2$  resultante da combustão da amostra. Uma vez terminada a recolha de  $\text{CO}_2$ , a bomba é aberta e inspeciona-se a eventual existência de resíduos de carbono ou de composto não queimado. No caso da combustão não ter sido completa, a experiência é normalmente rejeitada. Finalmente, a bomba é convenientemente lavada com água desionizada, sendo as águas de lavagem recolhidas e tituladas com solução de NaOH, para que a quantidade de  $\text{HNO}_3$  (aq) formado seja determinada.

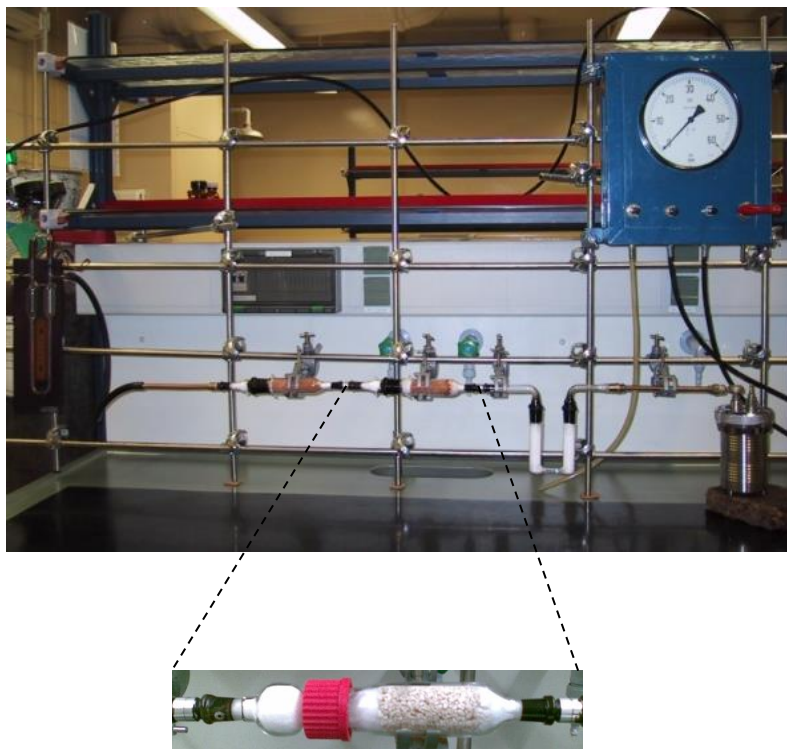


### 2.3.3. Análise dos produtos da reação

#### 2.3.3.1. Dióxido de carbono

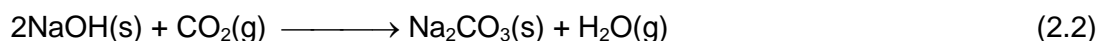
A extensão da reação de combustão de um composto pode ser determinada por gravimetria [11] do dióxido de carbono produzido no decurso da reação, sendo para isso necessário recolher os gases contidos no interior da bomba, usando uma montagem apropriada.

Assim, a válvula de saída de gases da bomba é ligada a um sistema de recolha de gases, constituído por um tubo de vidro em U, contendo perclorato de magnésio anidro (Sigma-Aldrich,  $\geq 99.0\%$ ), ligado em série a dois tubos em vidro, cada um contendo perclorato de magnésio na tampa e ascarite (Sigma-Aldrich, Ascarite II®, 8-20 mesh) no corpo. O último destes dois tubos é adaptado a um manómetro (contendo ftalato de butilo como líquido manométrico) que permite controlar a velocidade de passagem dos gases. Estes são lentamente removidos até que a pressão no interior da bomba iguale a pressão atmosférica. Em seguida, procede-se a duas extrações consecutivas do  $\text{CO}_2$  remanescente, pressurizando a bomba com oxigénio até 1.5 MPa, e fazendo a sua remoção lentamente através do sistema de recolha.



**Figura 2.5.** Imagem da bomba ligada ao sistema de recolha de  $\text{CO}_2$  e em destaque um tubo de recolha (cabeça contendo perclorato de magnésio e corpo contendo ascarite).

O vapor de água existente no interior da bomba é retido pelo perclorato de magnésio contido no tubo em U, colocado no percurso dos gases antes dos tubos de recolha. O dióxido de carbono reage com o hidróxido de sódio existente no corpo dos tubos (ascarite ou sílica revestida por hidróxido de sódio), de acordo com seguinte equação química [11]:



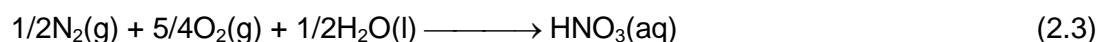
Nesta gravimetria, toda a água gasosa formada fica retida pelo perclorato de magnésio existente na cabeça dos tubos de recolha. Terminada a operação, o sistema é desmontado e, após um período de estabilização térmica, os tubos são pesados com uma precisão de  $\pm 1 \times 10^{-5}$  g. Dado que ambos os tubos são pesados antes e depois da recolha dos gases, a massa de dióxido de carbono formada é obtida por diferença.

Numa combustão completa a razão entre as massas de  $\text{CO}_2$  formada e a estequiométrica (calculada a partir da massa de amostra queimada) permite confirmar a pureza do composto.

#### 2.3.3.2. Resíduos de carbono e ácido nítrico

Finalizada a recolha do dióxido de carbono, procede-se à abertura da bomba e à pesquisa de eventuais resíduos de carbono ou de composto não queimado. No caso de uma quantidade significativa de tais resíduos, a experiência é rejeitada. Se houver um pequeno resíduo de carbono no interior do cadinho, este é pesado antes e após calcinação, permitindo obter, por diferença, a massa de carbono, cuja energia de combustão é posteriormente contabilizada no cálculo da energia total do processo.

Quando os compostos contêm azoto (como é o caso dos compostos estudados neste trabalho) cerca de 10 % desse azoto origina ácido nítrico, a que se adiciona o resultante do azoto que eventualmente acompanha o oxigénio, como contaminante. O restante azoto aparece nos produtos de combustão sob a forma elementar. A formação de  $\text{HNO}_3$  aquoso pode ser descrita pela seguinte equação química:



Uma vez que a energia envolvida na formação de ácido nítrico é significativa, é de crucial importância a determinação rigorosa da quantidade de  $\text{HNO}_3$  formada. Assim,

procede-se à lavagem da bomba e respetiva tampa, com água desionizada, sendo a solução recolhida titulada por volumetria ácido-base com uma solução aquosa de NaOH.

#### 2.3.4. Auxiliares de combustão

Quando a reação de combustão do composto em estudo não é completa (existência significativa de carbono e/ou composto por queimar no cadinho e/ou bomba) é necessário recorrer a auxiliares de combustão, tais como ácido benzóico ou *n*-hexadecano. No presente trabalho, utilizou-se o *n*-hexadecano anidro (Aldrich, Gold Label, +99 %) como auxiliar na combustão do ácido 4-amino-3-metoxibenzóico. A energia mássica de combustão padrão do *n*-hexadecano,  $\Delta_c u^\circ = -(47132.7 \pm 2.6) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , foi obtida através da média dos valores determinados por diferentes investigadores.

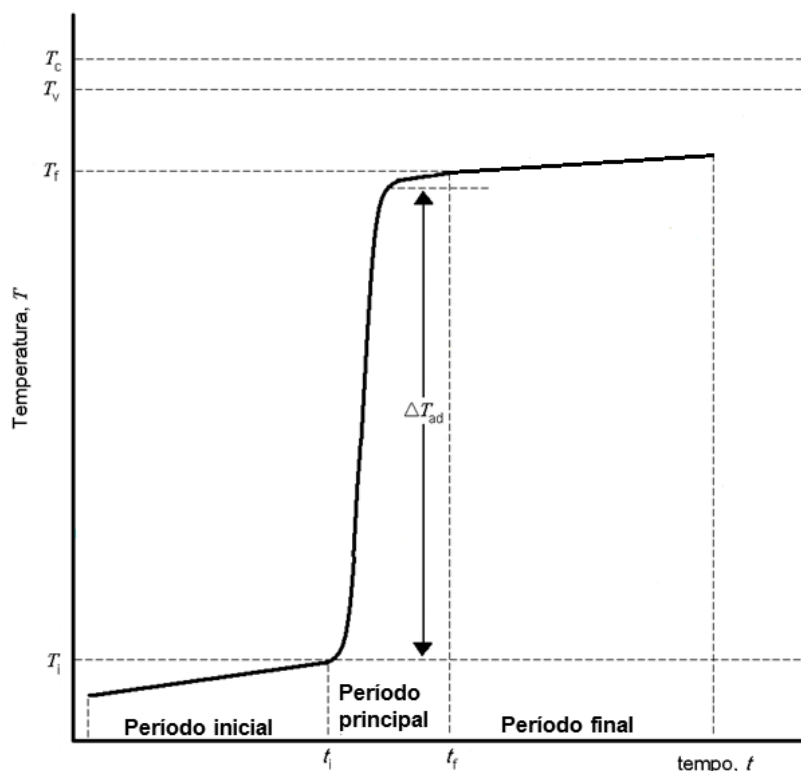
#### 2.3.5. Fundamentos da técnica

##### 2.3.5.1. Cálculo da variação de temperatura adiabática, $\Delta T_{\text{ad}}$

O que se pretende determinar numa experiência calorimétrica é a quantidade de energia envolvida na reação química em estudo, em condições experimentais bem definidas. O que se mede, realmente, é uma variação de temperatura do sistema, a qual é relacionada, posteriormente, com a variação de energia envolvida no processo em estudo.

O calorímetro de bomba é do tipo isoperibol, o que significa que a variação de temperatura observada não se deve, somente, à reação que ocorre dentro do calorímetro propriamente dito, mas também às trocas de calor com a “vizinhança” (banho termostático) e ao calor de agitação do líquido calorimétrico. Se o calorímetro tivesse um funcionamento do tipo adiabático “ideal”, a temperatura da “vizinhança” ajustava-se em cada momento à do vaso reacional, pelo que a variação de temperatura observada diria respeito, apenas, ao processo em estudo; designando-se por variação de temperatura adiabática,  $\Delta T_{\text{ad}}$ .

A figura 2.6 apresenta uma curva típica da evolução da temperatura ao longo do tempo numa experiência de combustão realizada num calorímetro isoperibol.



**Figura 2.6.** Termograma típico obtido numa experiência de combustão realizada num calorímetro isoperibol.

A experiência de combustão divide-se em três períodos: inicial, principal e final. Os período inicial e final são caracterizados, essencialmente, pelos efeitos térmicos relativos à troca de calor entre o sistema e a sua “vizinhança” e ao calor de agitação do líquido calorimétrico. O período principal (reacional) é caracterizado por um acentuado aumento da temperatura causado, não só pelos dois efeitos mencionados, pela energia elétrica fornecida aquando da ignição, mas essencialmente, pela reação de combustão. A taxa de variação de temperatura nos períodos inicial e final é assim muito pequena quando comparada com a do período principal. Os valores de temperatura  $T_i$  e  $T_f$  correspondem aos instantes  $t_i$  e  $t_f$  que delimitam o período reacional. O valor da variação de temperatura que se observaria caso o calorímetro fosse do tipo adiabático (taxas nulas de variação de temperatura nos períodos inicial e final) é calculável a partir da variação de temperatura observada,  $\Delta T_{\text{obs}} = T_f - T_i$ , subtraindo um termo corretivo ( $\Delta T_{\text{corr}}$ ), que contabiliza as trocas de calor entre o vaso reacional e a vizinhança, mantida à temperatura constante  $T_v$ , bem como a energia de agitação do líquido calorimétrico.

Desta forma, a variação de temperatura adiabática pode ser calculada a partir da variação de temperatura observada no calorímetro isoperibol usando a expressão:

$$\Delta T_{ad} = (T_f - T_i) - \Delta T_{corr}, \quad (2.4)$$

O cálculo de  $\Delta T_{corr}$  pode ser efetuado usando o procedimento descrito por Coops *et al.* [12], que se baseia nos seguintes pressupostos:

- A taxa de variação da temperatura do calorímetro devido a efeitos térmicos constantes (agitação do fluido calorimétrico, evaporação),  $u$ , é constante;
- A taxa de variação da temperatura do calorímetro, devida às trocas de calor entre o sistema e a vizinhança, é proporcional à diferença entre as temperaturas do calorímetro,  $T$ , e da vizinhança,  $T_v$ , de acordo com a lei de arrefecimento de Newton:

$$\frac{dT}{dt} = u + k \cdot (T_v - T), \quad (2.5)$$

onde  $k$  representa a “constante de arrefecimento” do calorímetro.

A variação de temperatura,  $T$ , ao longo do tempo,  $t$ , durante os períodos inicial e final da reação, devido às transferências de calor entre o calorímetro e a vizinhança e ao calor de agitação, é traduzida pela expressão (2.5). A temperatura  $T$  do calorímetro, na ausência de reação, tenderá para um valor limite constante, designado por temperatura de convergência  $T_c$ , ao fim de um período de tempo bastante grande (dito infinito). O sistema atinge então um estado estacionário, ou seja, a taxa de variação de temperatura anula-se,  $dT/dt = 0$ ,

$$\frac{dT}{dt} = 0 = u + k \cdot (T_v - T_c) \quad (2.6)$$

Consequentemente,

$$u = -k \cdot (T_v - T_c), \quad (2.7)$$

de onde, pela substituição de  $u$  em (2.5), resulta a expressão (2.8),

$$\frac{dT}{dt} = k \cdot (T_c - T) \quad (2.8)$$

Sendo  $g_1$  e  $g_2$  os valores de  $dT/dt$  às temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  – temperaturas médias dos períodos inicial e final, respetivamente – pode-se calcular o valor da constante de arrefecimento,  $k$ , e, posteriormente, o valor da temperatura de convergência, pelas expressões:

$$k = \frac{g_1 - g_2}{T_2 - T_1} \quad (2.9)$$

e

$$T_c = \frac{g_2}{k} + T_2 = \frac{g_1 \cdot T_2 - g_2 \cdot T_1}{g_1 - g_2} \quad (2.10)$$

Da equação 2.8 facilmente se deduz que as curvas  $T = f(t)$  para os períodos inicial e final são exponenciais. Como os períodos inicial e final são relativamente pequenos, as curvas exponenciais que definem estes períodos podem ser aproximadas, sem grande erro, por funções lineares. O eventual erro é praticamente eliminado se o método de cálculo e períodos com a mesma duração forem utilizados nas experiências de calibração e nas de combustão dos compostos em estudo. Desta forma, os valores de  $g_1$  e  $g_2$  podem ser calculados, pelo método dos mínimos quadrados, a partir de funções lineares  $T = f(t)$  ajustadas aos valores  $(t, T)$  nos períodos inicial e final, respetivamente.

Pode ser definida uma terceira expressão para  $dT/dt$  que não envolve  $u$ ,  $T_v$  ou  $T_c$ , que é obtida por combinação da equação 2.11 com a equação 2.5,

$$g_2 = u + k \cdot (T_v - T_2), \quad (2.11)$$

ou combinando a equação 2.12 com a equação 2.8,

$$g_2 = k \cdot (T_c - T_2). \quad (2.12)$$

Neste último caso, obtém-se

$$\frac{dT}{dt} = g_2 + k \cdot (T_2 - T) \quad (2.13)$$

O termo corretivo para os efeitos térmicos secundários,  $\Delta T_{\text{corr}}$ , pode ser obtido por integração de qualquer uma das equações 2.5, 2.8 ou 2.13. De acordo com o teorema do valor médio, as expressões resultantes para  $\Delta T_{\text{corr}}$  são, respetivamente, as 2.14, 2.15 e 2.16:

$$\Delta T_{\text{corr}} = u \cdot (t_f - t_i) + k \cdot \int_{t_i}^{t_f} (T_v - T) dt = [u + k (T_v - T_m)] \cdot (t_f - t_i) \quad (2.14)$$

$$\Delta T_{\text{corr}} = k \cdot \int_{t_i}^{t_f} (T_c - T) dt = k \cdot (T_c - T_m) \cdot (t_f - t_i) \quad (2.15)$$

$$\Delta T_{\text{corr}} = g_2 \cdot (t_f - t_i) + k \cdot \int_{t_i}^{t_f} (T_2 - T) dt = [g_2 + k \cdot (T_2 - T_m)] \cdot (t_f - t_i) \quad (2.16)$$

Nestas expressões,  $T_m$  representa a temperatura média do período principal, ou seja:

$$T_m = \frac{1}{(t_f - t_i)} \cdot \int_{t_i}^{t_f} T(t) dt \quad (2.17)$$

No período principal de uma experiência de combustão não é fácil estabelecer uma expressão analítica simples que relacione a temperatura e o tempo,  $T = f(t)$ . Assim o valor de  $T_m$  tem de ser obtido por integração gráfica ou numérica. Neste estudo, utilizou-se o método de integração numérica de Regnault-Pfaundler [12,13], que permite obter o valor da área sob a curva que define o período principal pela divisão da mesma num determinado número de trapézios (no caso 100). Para cada trapézio, calcula-se uma temperatura média  $T_m$  e o valor de  $T_m$  corresponde à média pesada dos valores de  $T_m$ :

$$T_m = \frac{aT'_m + bT''_m + cT'''_m + \dots}{a + b + c + \dots} \quad (2.18)$$

Na equação anterior,  $a, b, c, \dots$ , são os comprimentos da base de cada trapézio (no caso presente todos iguais, já que correspondem aos intervalos de tempo entre medições consecutivas de temperatura, todos iguais a 10 s, e  $T_m, T'_m, T''_m, \dots$ , são as temperaturas médias respetivas. Neste trabalho, o valor de  $\Delta T_{\text{ad}}$  foi determinado usando o programa de cálculo “LabTermo” [10].

### 2.3.5.2. Calibração do calorímetro de combustão – equivalente energético

O equivalente energético do calorímetro pode ser obtido por calibração elétrica ou química. Na primeira, determina-se o aumento de temperatura do sistema calorimétrico, produzido pela adição de uma quantidade de energia elétrica, rigorosamente conhecida, através da aplicação de uma diferença de potencial conhecida a um circuito elétrico, induzindo o efeito de Joule numa resistência (localizada no interior do calorímetro), durante um intervalo de tempo bem definido. Apesar de ser uma medição do equivalente energético mais direta, este tipo de calibração requer uma aparelhagem elétrica bastante sofisticada.

Na calibração química, o aumento de temperatura é produzido pela combustão de uma substância primária, cuja energia mássica de combustão tenha sido determinada com grande precisão em laboratórios de certificação. Este padrão primário termoquímico tem de possuir determinadas características, nomeadamente, ser estável ao ar, facilmente obténível com um grau de pureza elevado, compressível, não ser higroscópico nem significativamente volátil à temperatura ambiente e queimar rápida e quantitativamente no interior da bomba. O ácido benzóico reúne todas estas propriedades pelo que foi designado em 1934 [14], pela comunidade científica internacional, como único agente químico de calibração de calorímetros de combustão.

O ácido benzoico NBS Standard Reference Material® 39j, foi utilizado na calibração química do calorímetro usado neste trabalho e apresenta um valor certificado de energia mássica de combustão,  $\Delta_c u(\text{AB})$ , de  $-(26434 \pm 3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  [15], para as seguintes condições de bomba:

- a reação de combustão é referenciada a  $T = 298.15 \text{ K}$ ;
- a amostra de ácido benzóico é queimada em oxigénio puro, à pressão de 3.04 MPa e à temperatura de 298.15 K, numa bomba de volume constante;
- as massas de ácido benzóico queimado,  $m(\text{AB})$ , e de água,  $m(\text{H}_2\text{O})$ , inicialmente colocada no interior da bomba, expressas em gramas, são numericamente iguais ao triplo do volume ( $\text{dm}^3$ ) interno da bomba.

Sempre que se verifiquem afastamentos às condições experimentais descritas anteriormente, o valor de  $\Delta_c u(\text{AB})$ , pode ser corrigido usando um fator multiplicativo  $f$ , calculado por [12]:



$$f = 1 + 10^{-6} \cdot \left[ 197 \cdot (p - 3.04) + 42 \cdot \left( \frac{m(\text{AB})}{V} - 3 \right) + 30 \cdot \left( \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{V} - 3 \right) - 45 \cdot (T - 298.15) \right] \quad (2.19)$$

onde  $p$  é a pressão inicial de oxigénio, em MPa,  $m(\text{AB})$ , a massa de ácido benzóico queimada, expressa em g;  $m(\text{H}_2\text{O})$ , a massa de água colocada no interior da bomba, expressa em g,  $V$ , o volume interno da bomba de combustão, expresso em  $\text{dm}^3$  e  $T$  a temperatura à qual a reação de combustão é referida, expressa em K.

Este fator só é aplicável sem erro apreciável [12] para as seguintes condições experimentais:

$$2.03 \text{ MPa} < p < 4.05 \text{ MPa};$$

$$2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} < \frac{m(\text{AB})}{V} < 4 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} ;$$

$$2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} < \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{V} < 4 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3};$$

$$293.15 \text{ K} < T < 303.15 \text{ K}.$$

Numa experiência de calibração com ácido benzóico, liberta-se uma quantidade de energia,  $Q$ , bem definida (massa de ácido benzóico rigorosamente determinada), provocando um correspondente aumento de temperatura adiabática do calorímetro,  $\Delta T_{\text{ad}}$ . O equivalente energético ( $E$ ) do calorímetro, ou seja, a energia necessária para elevar de uma unidade a temperatura deste, será dado pela seguinte razão:

$$E = \frac{Q}{\Delta T_{\text{ad}}} \quad (2.20)$$

Contudo, no decorrer de uma experiência de combustão, ocorre transformação de reagentes em produtos com capacidades caloríficas distintas, pelo que há obrigatoriamente variação do valor do equivalente energético do calorímetro ( $E$ ). Torna-se, por isso, necessário definir dois equivalentes energéticos, um relativo às condições iniciais ( $E_i$ ) e outro às finais ( $E_f$ ):

$$E_i = \varepsilon_{\text{cal}} + \varepsilon_i \quad (2.21)$$

$$E_f = \varepsilon_{\text{cal}} + \varepsilon_f \quad (2.22)$$

Em ambas as expressões anteriores,  $\mathcal{E}_{\text{cal}}$  representa o equivalente energético do calorímetro com a bomba “vazia”, sendo  $\mathcal{E}_i$  e  $\mathcal{E}_f$  respetivamente, os equivalentes energéticos dos conteúdos da bomba, antes e após reação de combustão, respetivamente, reagentes e produtos da reação.

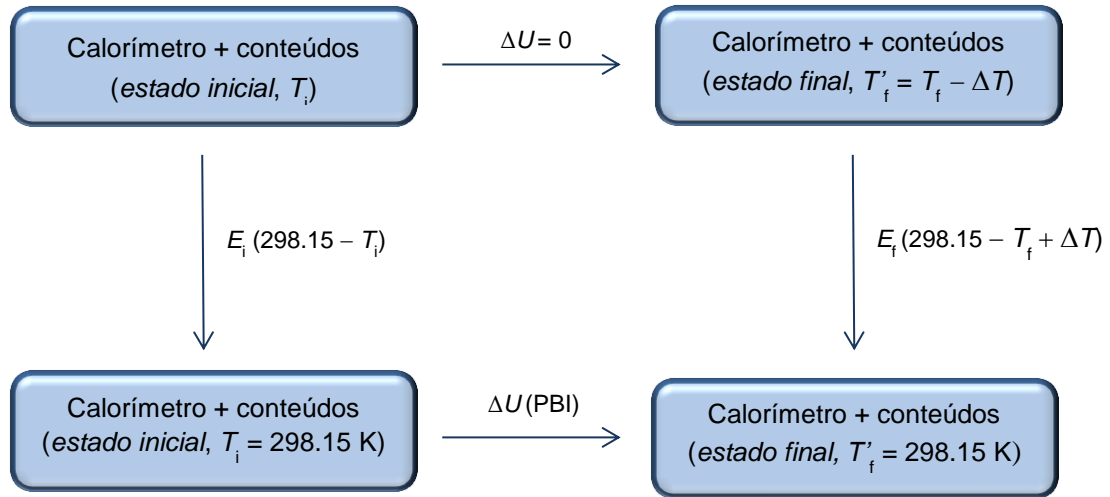
Os valores dos equivalentes energéticos  $\mathcal{E}_i$  e  $\mathcal{E}_f$  são determinados considerando o somatório das contribuições de todas as capacidades caloríficas dos conteúdos de bomba nos estados inicial e final [16], respetivamente.

$$\mathcal{E}_i = C_V(\text{O}_2) \cdot n_i(\text{O}_2) + c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + C_V(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \cdot n_i(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + c_p(\text{comp}) \cdot m_{\text{comp}} + c_p(\text{alg}) \cdot m_{\text{alg}} + c_p(\text{plat}) \cdot m_{\text{plat}} + c_p(\text{aux}) \cdot m_{\text{aux}} \quad (2.23)$$

$$\mathcal{E}_f = C_V(\text{O}_2) \cdot n_f(\text{O}_2) + C_V(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \cdot n_f(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + C_V(\text{CO}_2, \text{g}) \cdot n_f(\text{CO}_2, \text{g}) + C_V(\text{N}_2, \text{g}) \cdot n_f(\text{N}_2, \text{g}) + c_p(\text{plat}) \cdot m_{\text{plat}} + c_p(\text{sol}) \cdot m_{\text{sol}} \quad (2.24)$$

onde  $n_i(\text{O}_2)$  e  $n_i(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$  representam as quantidades molares iniciais de oxigénio e de água no estado gasoso, respetivamente;  $m(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ ,  $m(\text{plat})$ ,  $m(\text{comp})$ ,  $m(\text{aux})$ ,  $m(\text{alg})$  são as massas iniciais (expressas em g) de água (l), de platina, de composto, de auxiliar de combustão e de algodão, respetivamente;  $C_V(\text{O}_2)$  é a capacidade calorífica molar do oxigénio, a volume constante e  $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ ,  $c_p(\text{comp})$ ,  $c_p(\text{aux})$  e  $c_p(\text{alg})$  são, respetivamente, as capacidades caloríficas mássicas, a pressão constante (expressas em  $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ ), da água (l), do composto, do auxiliar de combustão e do algodão.  $n_f(\text{O}_2)$ ,  $n_f(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$ ,  $n_f(\text{CO}_2)$  e  $n_f(\text{N}_2)$  designam as quantidades finais, em mol, de oxigénio, água no estado gasoso, dióxido de carbono e azoto molecular respetivamente;  $m(\text{plat})$  e  $m(\text{sol})$  são as massas finais (em g) de platina e solução final de bomba, respetivamente;  $C_V(\text{CO}_2)$  é a capacidade calorífica molar do dióxido de carbono, a volume constante (em  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), e finalmente  $c_p(\text{sol})$  é a capacidade calorífica mássica (em  $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ ) da solução final de bomba, a pressão constante.

O valor da energia libertada no processo de bomba, aquando da combustão do calibrante ou do composto em estudo em condições isotérmicas,  $\Delta U(\text{PBI})$ , é determinado a partir do seguinte ciclo termoquímico:



Usando para  $E_i$  e  $E_f$  as respetivas definições em termos de  $\mathcal{E}_{\text{cal}}$ ,  $\mathcal{E}_i$  e  $\mathcal{E}_f$  respetivamente (equações 2.21 e 2.22) o valor de  $\Delta U(\text{PBI})$ , para a temperatura de referência escolhida,  $T = 298.15$  K, pode ser calculado através da seguinte expressão,

$$\Delta U(\text{PBI}) = -\mathcal{E}_{\text{cal}} \cdot \Delta T_{\text{ad}} + \mathcal{E}_i \cdot (T_i - 298.15) + \mathcal{E}_f \cdot (298.15 - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta U_{\text{ign}}, \quad (2.25)$$

em que, para além dos símbolos anteriormente definidos,  $\Delta U_{\text{ign}}$  é a energia de ignição fornecida ao sistema,  $\Delta U_{\text{ign}} = -1/2 C (V_1^2 - V_2^2)$ , sendo  $C = 1400 \mu\text{F}$  e  $V_1$  e  $V_2$  os valores de diferença de potencial no condensador antes e depois da descarga elétrica, respetivamente.

Nas experiências em que a massa de água calorimétrica é ligeiramente diferente do valor de referência, 3119.6 g, sendo essa diferença  $\Delta m(\text{H}_2\text{O})$ , usa-se um valor corrigido de  $\mathcal{E}_{\text{cal}}$ ,  $\mathcal{E}'_{\text{cal}}$ , calculável pela expressão,

$$\mathcal{E}'_{\text{cal}} = \mathcal{E}_{\text{cal}} + c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \cdot \Delta m(\text{H}_2\text{O}) \quad (2.26)$$

onde  $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$  é a capacidade calorífica mássica, a pressão constante, da água (l). Nas experiências de calibração com ácido benzóico a incógnita na expressão 2.25 não é  $\Delta U(\text{PBI})$  mas sim  $\mathcal{E}_{\text{cal}}$ . Com efeito, o valor  $\Delta U(\text{PBI})$  numa calibração é calculável a partir da energia de combustão do ácido benzóico,  $\Delta U_{\text{AB}}$ , usando o valor certificado da energia mássica de combustão do ácido benzóico,  $\Delta_c u$  (eventualmente corrigido pelo fator  $f$ , anteriormente definido, se as condições de calibração diferirem das de

certificação), a massa de ácido benzoico, e as energias calculadas para os processos de formação de ácido nítrico  $\Delta U_{\text{HNO}_3}$ , para a combustão do algodão  $\Delta U_{\text{alg}}$ , e de eventuais resíduos de carbono,  $\Delta U_{\text{carbono}}$ , ou seja,

$$\Delta U(\text{PBI}) = \Delta U_{\text{AB}} + \Delta U_{\text{alg}} + \Delta U_{\text{HNO}_3} - \Delta U_{\text{carbono}} \quad (2.27)$$

O tratamento dos resultados com vista à obtenção de  $\varepsilon_{\text{cal}}$  a partir da expressão 2.25 foi realizado, usando a folha de cálculo “Calbomb.XLS” [17] escrita em EXCEL.

### 2.3.5.3. Energia molar de combustão padrão

O valor da variação de energia interna correspondente ao processo de bomba isotérmico ( $T = 298.15 \text{ K}$ ),  $\Delta U(\text{PBI})$ , obtido para uma experiência de combustão, engloba a variação de energia interna para a reação de combustão do composto em estudo, bem como a energia associada à combustão do algodão e eventual auxiliar de combustão e à reação lateral de formação de ácido nítrico. Como o processo de bomba decorre a alta pressão, a variação de energia interna padrão da reação de combustão,  $\Delta_c U^\circ$  (os reagentes e produtos estão nos respetivos estados padrão, à pressão de 0.1 MPa e à temperatura de referência selecionada de 298.15K) só se obtém a partir de  $\Delta U(\text{PBI})$ , se se proceder a correções energéticas,  $\Delta U_\Sigma$ , designadas por correções de Washburn [6]. Estas correções encontram-se, detalhadamente, descritas na literatura, sendo as contribuições energéticas de importância a seguir enumeradas:

Antes da combustão,  $\Delta U_{\Sigma i}$ :

- evaporação da água na bomba até saturação da fase gasosa;
- compressão das fases gasosa, líquida e sólida;
- dissolução do oxigénio e azoto na fase líquida.

Depois da combustão  $\Delta U_{\Sigma f}$ :

- despressurização das fases líquida e gasosa e remoção dos gases;
- diluição da fase líquida até se obter uma solução de cerca de  $0.1 \text{ mol.dm}^{-3}$  em  $\text{HNO}_3$ ;
- condensação do vapor de água formado.

As correções de Washburn,  $\Delta U_\Sigma = \Delta U_{\Sigma f} - \Delta U_{\Sigma i}$ , foram efetuadas no presente trabalho numa folha de cálculo intitulada “Washburn XLS” [17].

A partir do valor de  $\Delta U(\text{PBI})$  corrigido para o estado padrão, subtraindo adicionalmente as contribuições energéticas da combustão do algodão,  $\Delta U_{\text{alg}}$ , ( $\Delta_c U^\circ (\text{CH}_{1.686} \text{O}_{0.843}) = -16240 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  [12]), do auxiliar de combustão,  $\Delta U_{\text{aux}}$ , ( $\Delta_c U^\circ n\text{-hexadecano} = -(47132.7 \pm 2.6) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ), da formação do ácido nítrico aquoso,  $\Delta U_{\text{HNO}_3}$ , (com uma concentração de referência de  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , a partir de  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$  e  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  com base no valor  $\Delta_f U_m^\circ (\text{HNO}_3) = -59.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [18]), e adicionando a energia de combustão do eventual carbono formado,  $\Delta U_{\text{carbono}}$ , ( $\Delta_c U^\circ (\text{carb.}) = -33 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$  [12]), é possível calcular a energia mássica de combustão padrão do composto em estudo,  $\Delta_c U^\circ / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$ , usando a expressão seguinte:

$$\Delta_c U^\circ = \frac{\Delta U(\text{PBI}) - \Delta U_{\text{alg}} - \Delta U_{\text{aux}} - \Delta U_{\text{HNO}_3} - \Delta U_{\Sigma} + \Delta U_{\text{carbono}}}{m(\text{comp})} \quad (2.28)$$

sendo  $m(\text{comp})$  a massa de composto utilizada na experiência de combustão, calculada a partir da massa de  $\text{CO}_2$  recolhida e corrigida para vazio, expressa em g.

#### 2.3.5.4. Entalpia molar de combustão e formação padrão, em fase condensada

Considerando o valor de energia mássica de combustão padrão,  $\Delta_c U^\circ$ , determinado para cada composto, facilmente se calcula a energia molar de combustão padrão,  $\Delta_c U_m^\circ$ , multiplicando aquele valor pela massa molar do composto. A entalpia molar de combustão padrão pode ser determinada pela seguinte expressão

$$\Delta_c H_m^\circ = \Delta_c U_m^\circ + p\Delta V \quad (2.29)$$

Considerando que as espécies gasosas intervenientes na reação de combustão padrão apresentam um comportamento próximo da idealidade, a equação 2.29 pode ser traduzida por,

$$\Delta_c H_m^\circ = \Delta_c U_m^\circ + \Delta nRT \quad (2.30)$$

onde  $\Delta n$  corresponde à variação da quantidade das espécies gasosas e  $R$  à constante universal dos gases.

O valor da entalpia molar de formação padrão do composto no estado condensado, é determinado a partir do valor da entalpia molar de combustão padrão do composto e dos valores das entalpias molares de formação padrão de todas as outras espécies intervenientes na reação através da equação

$$\Delta_f H_m^o (C_a H_b O_c N_d, cr, l) = a \Delta_f H_m^o (CO_2, g) + b/2 \Delta_f H_m^o (H_2O, l) - \Delta_c H_m^o \quad (2.31)$$

com  $\Delta_f H_m^o (CO_2, g) = -(393.51 \pm 0.13) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [19] e  $\Delta_f H_m^o (H_2O, l) = -(285.830 \pm 0.040) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [19].

### 2.3.5.5. Intervalo de incerteza

Em 1936, Rossini [20] sugeriu que os erros aleatórios de uma medição termoquímica deveriam ser expressos na forma de intervalo de incerteza, traduzindo a amplitude possível dos resultados para um determinado grau de confiança, sendo determinado com base no desvio padrão da média,  $\sigma_m$ :

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (2.32)$$

onde  $\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$  representa a soma dos quadrados dos desvios do valor de cada medição individual,  $x_i$ , em relação ao valor médio,  $\bar{x}$ , para  $n$  resultados independentes.

Mais tarde, o mesmo autor [20] propôs que o erro associado a um parâmetro termoquímico derivado de um conjunto de resultados experimentais com um valor médio  $\bar{x}$  deveria ser  $2\sigma_m$  (desde que  $n \geq 6$ ), correspondendo a um grau de confiança de 95%. Com efeito, a incerteza associada à energia molar de combustão padrão,  $\Delta_c U_m^o$ , corresponde ao dobro do desvio padrão da média,  $2\sigma_m (\Delta_c U_m^o)$ , e inclui as incertezas das energias mássicas de combustão padrão relativas ao composto em estudo, ao ácido benzóico e aos auxiliares de combustão, e ainda ao equivalente

energético do calorímetro, sendo o valor de  $\sigma_m(\Delta_c U_m^o)$  calculável pela seguinte expressão

$$\frac{\sigma_m(\Delta_c U_m^o)}{\Delta_c U_m^o} = \pm 2 \sqrt{\left( \frac{\sigma_m(\Delta_c U_{\text{comp}}^o)}{\Delta_c U_{\text{comp}}^o} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_m(\varepsilon_{\text{cal}})}{\varepsilon_{\text{cal}}} \right)^2 + \left( \sum_{i=1} \frac{\sigma_m(\Delta_c U_{\text{aux}}^o)}{\Delta_c U_{\text{aux}}^o} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_m(\Delta_c U_{\text{AB}})}{\Delta_c U_{\text{AB}}} \right)^2} \quad (2.33)$$

onde,

$\sigma_m(\Delta_c U_{\text{comp}}^o)$  desvio padrão da média da energia mássica de combustão padrão do composto em estudo;

$\sigma_m(\varepsilon_{\text{cal}})$  desvio padrão da média do equivalente energético do calorímetro;

$\sigma_m(\Delta_c U_{\text{aux}}^o)$  desvio padrão da média da energia mássica de combustão padrão do auxiliar de combustão utilizado;

$\sigma_m(\Delta_c U_{\text{AB}})$  desvio padrão da média da energia mássica de combustão do ácido benzóico.

A incerteza associada ao valor da entalpia molar de combustão padrão é considerada como sendo igual à associada à energia molar de combustão padrão.

O valor da incerteza associada à entalpia molar de formação padrão dos compostos estudados em fase condensada, é calculável a partir das incertezas associadas à entalpia molar de combustão padrão e às entalpias molares de formação padrão das espécies intervenientes na reação de combustão.

## **2.4. DETERMINAÇÃO DE PRESSÕES DE VAPOR**



## **2.4. Determinação de pressões de vapor**

### **2.4.1. Introdução**

O conhecimento da pressão de vapor de sólidos e líquidos e da sua relação com a temperatura é fundamental para diversas áreas da ciência e da indústria. Como método indireto de determinação de entalpias de transição de fase, apresenta várias vantagens relativamente a métodos calorimétricos de determinação desta propriedade que, em geral, parecem conduzir a resultados menos fiáveis [21]. Pode ainda possibilitar a realização de testes de coerência interna que permitem conferir credibilidade aos resultados determinados [22]. Além dos valores de pressões de vapor que têm a sua importância própria, uma das principais aplicações do conhecimento da relação pressão de vapor–temperatura é a determinação de entalpias e entropias de sublimação e vaporização, parâmetros fundamentais para a determinação de outras propriedades termodinâmicas, como a entalpia de formação no estado gasoso e energias de Gibbs de formação, quer em fase gasosa quer em fase condensada.

### **2.4.2. Equações de pressões de vapor**

A escolha de uma equação adequada para relacionar valores de pressões de vapor com a temperatura depende de vários fatores, nomeadamente da ordem de grandeza e amplitude do intervalo de pressões consideradas, do significado físico das parcelas que a constituem, assim como da complexidade matemática envolvida na sua aplicação. As equações de Clausius-Clapeyron, de Clarke-Glew e de Antoine, são algumas das equações de pressão de vapor que mais têm sido utilizadas para correlacionar os resultados ( $p, T$ ) e que permitem, indiretamente, a determinação de propriedades termodinâmicas de transição entre fases condensadas e a fase gasosa. Existem, no entanto, várias outras equações empíricas que permitem correlacionar valores de pressão de vapor com a temperatura [23].

#### **2.4.2.1. Equação de Clausius-Clapeyron**

Num sistema constituído por uma substância pura, a pressão e temperatura constantes, em que se verifique equilíbrio entre uma das fases condensadas (cristalina ou líquida) e a fase de vapor, o potencial químico  $\mu$  da substância em ambas as fases é igual.

Assim, uma variação infinitesimal no potencial químico de uma das fases terá de ser compensada por igual variação do potencial químico da outra fase para que o equilíbrio seja restabelecido:

$$d\mu(\text{cr,l}) = d\mu(\text{g}) \quad (2.34)$$

Para cada fase será,

$$d\mu = -S_m \cdot dT + V_m \cdot dp, \quad (2.35)$$

pelo que, atendendo a 2.34,

$$-S_m(\text{cr,l}) dT + V_m(\text{cr,l}) dp = -S_m(\text{g}) dT + V_m(\text{g}) dp, \quad (2.36)$$

onde  $S_m(\text{cr,l})$  e  $S_m(\text{g})$  são as entropias molares das fases cristalina ou líquida e da fase gasosa, respetivamente, e  $V_m(\text{cr,l})$  e  $V_m(\text{g})$  são os respetivos volumes molares. Rearranjando a equação 2.36 obtém-se a equação de Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{cr,l}}^g S_m}{\Delta_{\text{cr,l}}^g V_m} \quad (2.37)$$

Nesta expressão,  $\Delta_{\text{cr,l}}^g S_m$  e  $\Delta_{\text{cr,l}}^g V_m$ , representam, respetivamente, as variações molares da entropia e do volume de sublimação ou de vaporização. Atendendo a que, em condições de equilíbrio, a entropia molar de sublimação, ou de vaporização, está relacionada com a entalpia molar de sublimação, ou vaporização,  $\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m$ , através da relação 2.38, a equação 2.37 origina a equação 2.39:

$$\Delta_{\text{cr,l}}^g S_m = \frac{\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m}{T} \quad (2.38)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m}{T \cdot \Delta_{\text{cr,l}}^g V_m} \quad (2.39)$$

Para pressões de vapor não muito elevadas (inferiores a  $10^5$  Pa) podem considerar-se válidas as aproximações traduzidas pelas equações 2.40 e 2.41, as quais permitem

transformar a equação 2.39 na equação 2.42 – *equação de Clausius-Clapeyron* – onde  $R$  representa a constante universal dos gases.

$$\Delta_{cr,l}^g V_m = V_m(g) \quad (2.40)$$

$$V_m(g) = RT / p \quad (2.41)$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{cr,l}^g H_m}{RT^2} \quad (2.42)$$

Esta equação pode adotar a forma da equação 2.43, evidenciando a aplicação das representações gráficas do tipo  $\ln p = f(1/T)$  na determinação de entalpias de sublimação ou vaporização.

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = - \frac{\Delta_{cr,l}^g H_m}{R} \quad (2.43)$$

Num intervalo restrito de temperaturas, onde seja razoável admitir que  $d(\Delta_{cr,l}^g H_m) / dT \approx 0$ , a integração da equação 2.43 resulta na equação integrada de Clausius-Clapeyron (2.44), em que  $p^0$  representa uma pressão de referência,

$$\ln \frac{p}{p^0} = a - \frac{b}{T}. \quad (2.44)$$

Nesta equação, o parâmetro  $b$  pode ser relacionado com a entalpia de sublimação ou de vaporização através da equação 2.45, onde  $\langle T \rangle$  representa a temperatura média do intervalo experimental. Para  $p^0 = p(\langle T \rangle)$ , o parâmetro  $a$  identifica-se com a entropia molar de sublimação ou vaporização, a essa pressão de referência e à temperatura  $\langle T \rangle$ , (eq. 2.46).

$$b = \Delta_{cr,l}^g H_m(\langle T \rangle) / R \quad (2.45)$$

$$a = \Delta_{cr,l}^g S_m^0[\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)] / R. \quad (2.46)$$

Explicitando estas propriedades termodinâmicas, a equação 2.44 pode ser traduzida pela equação 2.47

$$R \cdot \ln \frac{p}{p^0} = \Delta_{cr,l}^g S_m^0 [ \langle T \rangle, p(\langle T \rangle) ] - \frac{\Delta_{cr,l}^g H_m^0(\langle T \rangle)}{T} \quad (2.47)$$

Se a diferença da capacidade calorífica, a pressão constante, entre a fase gasosa e a fase condensada,  $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0$ , não for nula,  $\Delta_{cr,l}^g H_m^0$  varia com a temperatura de acordo com a equação 2.48.

$$d(\Delta_{cr,l}^g H_m^0 / dT)_p = \Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0, \quad (2.48)$$

A equação de Clausius-Clapeyron apenas permite calcular  $\Delta_{cr,l}^g H_m(T)$  se o produto  $[\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0 (T - \langle T \rangle)]$  puder ser negligenciado, quando comparado com as incertezas das medições experimentais. A correção para temperaturas afastadas da temperatura média  $\langle T \rangle$  pode, no entanto, ser levada a cabo utilizando a equação 2.49, se se admitir que  $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0$  não varia com a temperatura.

$$\Delta_{cr,l}^g H_m^0(T) = \Delta_{cr,l}^g H_m^0(\langle T \rangle) + \overline{\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0} (T - \langle T \rangle) \quad (2.49)$$

Existem outras equações de pressão de vapor que consideram o efeito de  $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0$  no ajuste dos resultados experimentais de pressão e temperatura. Verevkin *et al.* [24] utilizam frequentemente a equação 2.50, deduzida a partir da forma diferencial da equação de Clausius-Clapeyron 2.43 e da equação 2.49, considerando nesta equação  $\langle T \rangle = \theta$ .

$$R \ln \frac{p}{p^0} = a + \frac{b}{T} + \overline{\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0} \ln \left( \frac{T}{\theta} \right) \quad (2.50)$$

Nesta equação,  $a$  e  $b$  são parâmetros ajustáveis, sendo a entalpia de sublimação ou vaporização, à temperatura  $T$ , facilmente calculada através da equação 2.51.

$$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(T) = -b + T \overline{\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o} \quad (2.51)$$

A equação 2.51 pode ser utilizada para calcular  $\Delta_{cr,l}^g H_m^o$  a qualquer temperatura, dentro de um intervalo em que o valor de  $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o$  possa ser considerado constante.

#### 2.4.2.2. Equação de Clarke-Glew

A equação de Clarke-Glew [25] é também frequentemente utilizada por vários investigadores [26,27]. Uma das suas principais vantagens prende-se com o significado físico dos parâmetros ajustáveis que a integram.

$$\begin{aligned} R \ln \frac{p}{p^o} = & -\frac{\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)}{\theta} + \Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta) \left( \frac{1}{\theta} - \frac{1}{T} \right) + \Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o(\theta) \left[ \left( \frac{\theta}{T} \right) - 1 + \ln \left( \frac{T}{\theta} \right) \right] + \\ & + \frac{\theta}{2} (d\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o / dT)_\theta \left[ \left( \frac{T}{\theta} \right) - \left( \frac{\theta}{T} \right) - 2 + \ln \left( \frac{T}{\theta} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.52)$$

Normalmente, o valor da derivada  $(d\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o / dT)_\theta$  é relativamente pequeno, sendo prática comum considerar-se  $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o(\theta)$  independente da temperatura, o que permite cancelar a última parcela da equação 2.52, originando a forma truncada da equação de Clarke-Glew representada pela equação 2.53. Além da determinação dos valores de  $\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$  e de  $\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$ , esta equação permite determinar (por regressão não-linear)  $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o(\theta)$ , quando o intervalo experimental das medições é suficientemente extenso ( $\Delta T \geq 50$  K).

$$R \ln \frac{p}{p^o} = -\frac{\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)}{\theta} + \Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta) \left( \frac{1}{\theta} - \frac{1}{T} \right) + \overline{\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o(\theta)} \left[ \left( \frac{\theta}{T} \right) - 1 + \ln \left( \frac{T}{\theta} \right) \right] \quad (2.53)$$

Se o intervalo experimental de temperaturas for inferior a 50 K, ou a precisão dos resultados for insuficiente, o valor de  $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o(\theta)$  obtido a partir do ajuste da equação 2.53 não é, normalmente, fiável. Nestas condições, o valor de  $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o(\theta)$  (se for

conhecido) pode ser inserido nesta equação e o ajuste por regressão considera apenas ajustáveis os parâmetros  $\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$  e  $\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$ .

Para  $T = \theta$ , a equação 2.52 reduz-se à equação 2.54, originando a conhecida relação entre  $\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$  e  $p(\theta)$ .

$$R \ln \frac{p}{p^o} = - \frac{\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)}{\theta} \quad (2.54)$$

Para  $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o = 0$ , a equação 2.53 é equivalente à equação de Clausius-Clapeyron (2.47).

#### 2.4.2.3. Equação de Antoine

A equação de Antoine (2.55) foi proposta em 1888 [28] e, tal como a equação de Clarke-Glew, considera três parâmetros ajustáveis, embora sem significado físico direto.

$$\ln(p/\text{Pa}) = A - \frac{B}{(T/\text{K}) + C} \quad (2.55)$$

Combinando a equação 2.55 com a equação de Clausius-Clapeyron (2.42) obtém-se a equação 2.56 que possibilita o cálculo de  $\Delta_{cr,l}^g H_m^o(T)$  a partir dos parâmetros  $B$  e  $C$ , para um valor de  $T$  dentro do intervalo experimental para o qual a equação 2.55 seja aplicável

$$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(T) = BRT^2/(C + T)^2 \quad (2.56)$$

Esta equação é frequentemente utilizada em equilíbrios de vaporização, sendo considerada por alguns autores a mais apropriada para a correlação de pressões de vapor entre 1 kPa e 200 kPa [29], embora seja frequente a sua utilização para pressões de vapor muito inferiores.

### 2.4.3. Métodos experimentais de determinação de pressões de vapor

Excluindo os métodos utilizados apenas para a medição de pressões de vapor de líquidos (métodos ebuliométricos), os diferentes métodos de determinação de pressões de vapor podem ser divididos em três grupos: métodos estáticos, de saturação de gás (transpiração) e de efusão [30]. As diferentes técnicas experimentais de aplicação daqueles métodos encontram-se amplamente descritas na literatura [30], pelo que, com exceção das técnicas utilizadas durante o presente trabalho – que serão descritas com algum detalhe – apenas se abordarão os princípios gerais daqueles métodos.

#### 2.4.3.1. Métodos estáticos

Nos métodos estáticos, a medição de pressões de vapor é realizada em condições de equilíbrio entre as fases condensada (cristalina ou líquida) e gasosa, num sistema fechado, podendo ser efetuada de forma direta ou indireta. A determinação direta de pressões de vapor é feita através de manómetros, os quais medem a força exercida pelo fluxo incidente das moléculas do vapor sobre uma parede líquida (por exemplo, isotenescópio) ou sólida (por exemplo, manómetros de diafragma). Atendendo à sua sensibilidade, os manómetros de diafragma de capacitância são os mais utilizados modernamente [26,31]. São ainda considerados métodos estáticos certos métodos indiretos de determinação de pressões de vapor onde se mede a variação de uma propriedade do gás proporcional à sua pressão como, por exemplo, a condutividade térmica [30,32] ou a viscosidade [30,33]. Nesta classe de métodos podem ainda ser incluídas, técnicas designadas por sublimação em ampola ou por *space head analysis*, nas quais a pressão de vapor é calculada (por aplicação da lei dos gases ideais) a partir da determinação da quantidade de vapor existente em equilíbrio com a fase condensada, num sistema de volume conhecido. A análise quantitativa do vapor é geralmente efetuada por espectrofotometria [30,34].

#### 2.4.3.2. Métodos de saturação de gás (transpiração)

O método de saturação de gás, ou transpiração, tem sido utilizado por vários investigadores, nomeadamente Cox *et al.* [35] e Verevkin *et al.* [36]. Consiste, basicamente, em fazer passar sobre uma amostra sólida ou líquida uma corrente de gás inerte (normalmente azoto), fluindo a uma velocidade conhecida, durante um determinado intervalo de tempo. São normalmente utilizadas diferentes velocidades de fluxo de gás arrastador antes de seleccionar entre as que garantem a sua saturação. O

vapor da amostra, transportado pelo gás, é posteriormente condensado e a sua quantidade é determinada por um método conveniente, por exemplo cromatografia gás-líquido. A lei de Dalton e a lei dos gases ideais servem de base ao cálculo da pressão de vapor.

#### 2.4.3.3. Métodos de efusão

Neste grupo estão incluídos métodos onde o vapor em equilíbrio com a amostra condensada (geralmente, em fase cristalina) no interior de uma célula, flui para um espaço a pressão muito inferior à pressão de vapor da amostra, através de um orifício suficientemente pequeno para que as condições de equilíbrio não sejam significativamente alteradas. Estes métodos concretizam-se essencialmente em duas técnicas experimentais: a efusão de Knudsen por perda de massa (que será abordada na secção 2.4.4.1) e a torção-efusão.

No método de torção-efusão, o composto é encerrado numa célula cilíndrica contendo dois orifícios e suspensa ortogonalmente por um fio de sílica ou metálico, numa câmara a pressão reduzida. Os orifícios estão geometricamente dispostos, por forma a que o vapor que flui através deles provoque uma torção da célula, cujo ângulo pode ser determinado por métodos óticos [30,37] ou eletromagnéticos [30,38]. Neste último caso, a pressão de vapor,  $p$ , é proporcional à intensidade da corrente elétrica,  $I$ , necessária e suficiente para compensar a torção produzida pelo vapor, de acordo com a equação 2.57, onde o parâmetro  $C$  é determinado por calibração do aparelho.

$$p = C.I \quad (2.57)$$

Neste método, o cálculo da pressão de vapor é independente da sua massa molar. Este facto é aproveitado por alguns investigadores para, através da combinação deste método com um método que dependa da massa molar do vapor (por exemplo, o método de efusão por perda de massa) obter informação acerca de eventuais processos de dissociação ou associação na fase de vapor [39].

#### 2.4.4. Técnicas experimentais utilizadas no presente trabalho

No presente trabalho foram utilizadas duas técnicas experimentais – uma baseada no método de efusão de Knudsen por perda de massa, para amostras cristalinas numa gama de pressões de vapor entre cerca de 0.1 Pa e 1 Pa, e a outra num método estático (manómetro de diafragma de capacitância) para amostras cristalinas ou líquidas no intervalo de pressões de vapor entre cerca de 0.5 Pa e  $1.3 \times 10^3$  Pa.



### 2.4.4.1. Efusão de Knudsen por perda de massa

No método de efusão de Knudsen admite-se que o vapor se encontra em equilíbrio com a sua fase cristalina, no interior de uma célula de efusão. Esta célula possui um pequeno orifício no seu topo, que permite a efusão do vapor para um espaço exterior a pressão reduzida. Se o tamanho do orifício for suficientemente pequeno, o vapor no interior da célula poderá considerar-se saturado. Embora, em princípio, o método possa ser aplicado à medição de pressões de vapor de amostras em fases cristalina ou líquida, a sua aplicação tem sido restringida, geralmente, à determinação de pressões de vapor de sublimação. Assim, no que se segue, a transição de fase considerada será relativa ao equilíbrio cristal-vapor (sublimação).

Knudsen [40-42] demonstrou que a velocidade de efusão das partículas (átomos ou moléculas) de um gás, encerrado numa câmara à pressão  $p$  e à temperatura  $T$ , através de um pequeno orifício para uma outra câmara a pressão (praticamente) nula, é igual à frequência de colisão dessas partículas com uma superfície equivalente à área do orifício a qual, de acordo com a teoria cinética dos gases, pode ser determinada pela equação 2.58,

$$Z_w = \frac{p}{(2\pi m' k T)^{1/2}} \quad (2.58)$$

onde  $Z_w$  é o número de colisões por unidade de tempo e por unidade de área,  $k$  é a constante de Boltzman,  $m'$  representa a massa da partícula,  $p$  a pressão do gás e  $T$  a temperatura termodinâmica. Representando a área do orifício por  $A_o$ , o número de partículas que fluem através desse orifício por unidade de tempo é dado pela equação:

$$Z_w A_o = \frac{p A_o}{(2\pi m' k T)^{1/2}} \quad (2.59)$$

Quando, no interior de uma célula com um pequeno orifício de efusão, uma amostra em fase condensada está em equilíbrio com o seu vapor à pressão  $p$ , a massa,  $m$ , sublimada num período de tempo,  $t$ , relaciona-se com a frequência de colisões,  $Z_w$ , das moléculas do seu vapor através da equação 2.60

$$m = Z_w A_o m' t \quad (2.60)$$

A partir desta equação e sendo  $m' = M/N_A$  e  $k = R/N_A$ , onde  $M$  é a massa molar do

vapor,  $N_A$  é a constante de Avogadro e  $R$  a constante universal dos gases, obtém-se:

$$p = \frac{m}{(A_o t)} (2\pi RT / M)^{1/2} \quad (2.61)$$

A equação 2.61, designada por equação de Knudsen [42], permite o cálculo da pressão do vapor,  $p$ , em equilíbrio com a respetiva fase condensada a partir da quantidade de vapor, de massa molar  $M$ , que atravessa o orifício de efusão durante um intervalo de tempo conhecido.

Esta expressão é aplicável apenas nas seguintes condições experimentais:

- Comportamento ideal do vapor com efusão em regime de fluxo molecular através do orifício;
- Orifício de efusão de espessura nula;
- Perfeito equilíbrio térmico entre a célula e a amostra;
- Vapor saturado em toda a célula;
- Colisões e reflexões aleatórias entre as moléculas do vapor e as paredes da célula;
- Coeficiente de condensação unitário, ou seja, as moléculas de vapor que chocam com a superfície sólida da amostra não são refletidas;
- Ausência de reação química entre a amostra e a célula;
- Ausência de fenómenos de difusão superficial.

Algumas destas condições não são possíveis de cumprir rigorosamente em células “reais” e, por isso, os valores calculados da pressão de vapor através da equação 2.61, podem vir afetados de erros.

Este facto levou alguns investigadores a estudar a influência de algumas condições “reais” que caracterizam os processos de efusão experimentais na determinação da pressão de equilíbrio (pressão de vapor). Esses estudos foram detalhadamente analisados por M. J. S. Monte [30], apresentando-se a seguir um resumo dos aspetos mais relevantes dessa análise.

Parte dos desvios às condições ideais está relacionada com parâmetros geométricos do orifício que, se não forem apropriados, podem originar processos secundários como auto arrefecimento e difusão superficial ou condições de fluxo não molecular. A existência de um orifício de efusão é sempre um fator de desvio à efusão ideal, uma vez que induz um gradiente de pressão dentro da célula, o qual aumenta com a área do orifício. Além disso, um orifício “real” não tem, obviamente, espessura nula o que influencia a probabilidade de transmissão do vapor para o exterior da célula [38].

- Auto arrefecimento

Pode ocorrer auto arrefecimento da amostra quando a velocidade de sublimação é demasiado rápida relativamente à velocidade de transmissão de calor da vizinhança até à superfície da amostra. O contacto térmico entre a célula e a superfície da amostra deve ser, por isso, eficiente. Em consequência de auto arrefecimento, a temperatura a que se refere a pressão de vapor calculada é inferior à temperatura da célula, o que provoca erros por defeito nesse cálculo. A intensidade do efeito de auto arrefecimento aumenta com a temperatura e a sua ocorrência origina erros por defeito nos valores de entalpia de sublimação, calculados a partir da relação pressão-temperatura [30].

- Difusão superficial

A utilização de orifícios com áreas demasiado pequenas pode dar origem a valores calculados de pressões de vapor mais elevados do que os valores reais, devido à possibilidade de existência de pequenas fugas (as quais terão uma importância relativa maior se a área de efusão for muito pequena) e à ocorrência de fenómenos de difusão superficial [43].

Langmuir [44,45] Volmer e Estermann [46], demonstraram que as moléculas gasosas não são refletidas pelas superfícies sólidas com as quais colidem por um simples mecanismo de ressalto, mas por um mecanismo que envolve difusão – em consequência das colisões, as moléculas são adsorvidas pela superfície das paredes internas da célula (incluindo a tampa) e a desadsorção só ocorre após um tempo de residência,  $t_s$ , durante o qual se podem deslocar ao longo dessa superfície. A migração pode ainda incluir a passagem ao exterior da célula, afetando assim o cálculo (que será por excesso) da pressão de vapor.

A razão entre o número de moléculas transportadas através do orifício por difusão e o número das que são transportadas por efusão aumenta com a diminuição do raio e da espessura do orifício. A contribuição do transporte por difusão aumenta, também, com a diminuição da pressão de vapor dentro da célula de efusão e com o aumento da temperatura [43].

▪ Probabilidade de transmissão

Um orifício de efusão é na realidade um tubo curto com uma espessura finita, o que implica que a colisão de moléculas gasosas se estenda às paredes internas desse orifício. Após a colisão, as moléculas poderão continuar o seu percurso em direção ao exterior da célula, ou poderão voltar para o seu interior. Uma vez que a equação 2.61 se aplica a orifícios ideais de espessura nula, é necessário incluir um parâmetro que considere a fração de moléculas de vapor que são refletidas para o interior da célula. Este parâmetro,  $w_o$ , pretende quantificar a probabilidade de transmissão das moléculas de vapor através do orifício de efusão. Incluindo este parâmetro na equação 2.61 obtém-se a equação 2.62:

$$p = \frac{m}{(tA_o w_o)} (2\pi RT / M)^{1/2} \quad (2.62)$$

Dushman [30,47] definiu o coeficiente de transmissão  $w_o$  através da equação 2.63,

$$w_o = \frac{1}{1 + (3\ell/8r)} \quad (2.63)$$

na qual,  $\ell$  e  $r$ , são, respetivamente, a espessura e o raio do orifício. Mais tarde, Clausing [48] desenvolveu uma fórmula matemática rigorosa, para a qual a equação 2.64 representa uma solução aproximada.

$$w_o = \frac{1}{1 + (\ell/2r)} \quad (2.64)$$

Na prática, os orifícios normalmente utilizados apresentam uma razão ( $\ell/r$ ) geralmente inferior a 0.1 e, neste caso, os valores calculados para  $w_o$  através das duas expressões diferem entre si em menos de 1%.

Foram também realizados estudos para as colisões com as paredes internas da própria célula de efusão, sendo introduzido um fator  $w_c$  para a fração das moléculas que choca com as paredes da célula e regressa à fase condensada. A probabilidade total de transmissão das moléculas através da célula e do orifício,  $K$ , foi definida pela primeira vez por Whitman [49], através da equação 2.65,

$$K = \frac{w_o w_c}{1 - [1 - (w_o A_o / A_c)(1 - w_c)]} \quad (2.65)$$

onde  $w_o$  e  $w_c$  representam, respetivamente, os fatores de Clausius para o orifício e para a célula e  $A_o$  e  $A_c$  são as áreas do orifício e da secção transversal da célula, respetivamente.

Não tendo em conta as colisões das moléculas do vapor com a superfície da fase condensada, Whitman propôs a equação 2.66, semelhante à 2.61.

$$p = \frac{m}{(tA_o K)} (2\pi RT / M)^{1/2} \quad (2.66)$$

Considerando as colisões das moléculas do vapor com a superfície da fase condensada e sendo  $\alpha$  a fração dessas moléculas que condensa – *coeficiente de condensação* – então  $(1 - \alpha)$  será a fração de moléculas que colide com essa superfície e é refletida, tendo assim uma nova oportunidade de contribuir para o fluxo de efusão através do orifício. Incluindo esta contribuição, a equação 2.66 transforma-se na equação 2.67

$$p = \frac{(1-b)m}{(tA_o K\alpha)} (2\pi RT / M)^{1/2} \quad (2.67)$$

em que  $b$  é definido por

$$b = (1 - \alpha) \left[ 1 - W_c + \frac{KW_c}{W_o} \left( 1 - \frac{A_o W_o}{A_c} \right) \right] \quad (2.68)$$

Utilizando outra aproximação, Motzfeldt [50] chegou a conclusões semelhantes às de Whitman. A combinação destes dois estudos conduziu à equação, geralmente designada por equação de Whitman-Motzfeldt que propõe um método gráfico para a determinação de  $p$ :

$$p = p_{eq} - \left( \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{W_c} - 2 \right) p \frac{W_o A_o}{A_c} \quad (2.69)$$

onde  $p_{eq}$  seria a pressão de vapor em caso de efusão através de um orifício virtual de área zero. Fazendo variar as áreas do orifício em experiências que decorram à mesma temperatura, a representação gráfica de  $p$  em função de  $p \frac{W_o A_o}{A_c}$  conduzirá a uma reta

com  $p_{eq}$  como ordenada na origem e declive  $-\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{W_c} - 2\right)$ .

▪ Fluxo não molecular

Um fluxo gasoso pode ser dividido em três tipos: fluxo molecular, de transição e viscoso [47]. O regime de fluxo molecular ocorre a pressões reduzidas, quando o livre percurso médio,  $\lambda$ , das moléculas gasosas, é maior que o diâmetro do orifício de efusão. Nestas condições, as colisões entre as moléculas são raras e o fluxo é apenas afetado pelas colisões das moléculas gasosas com as paredes do orifício (na realidade um tubo de espessura curta). O livre percurso médio,  $\lambda$ , é definido pela equação 2.70 [47,51],

$$\lambda = 1/(2^{0.5} \pi \sigma^2 n) \quad (2.70)$$

em que  $\sigma$  representa o diâmetro de colisão molecular e  $n$  representa o número de moléculas por unidade de volume. O fluxo viscoso ocorre a pressões suficientemente elevadas para que o livre percurso médio das moléculas seja considerado muito pequeno, quando comparado com o diâmetro do orifício. Nestas condições, as colisões entre as moléculas do gás são muito mais frequentes do que as colisões entre as moléculas gasosas e as paredes do orifício, e o regime de fluxo é determinado apenas pelas colisões entre as moléculas gasosas. Entre estes dois tipos de fluxo, encontra-se o chamado fluxo de transição, o qual é determinado quer por colisões entre as moléculas e as paredes do orifício, quer pelas colisões entre as moléculas. Os limites aceites para os três tipos de regime de fluxo são estabelecidos pelo número de Knudsen,  $K_n$  que é definido como a razão entre o livre percurso médio,  $\lambda$ , e a dimensão característica do tubo,  $d$ , o qual no caso de um tubo cilíndrico é o seu diâmetro:

$$\begin{aligned} K_n &> 1, \text{ fluxo molecular;} \\ 1 &> K_n > 0.01, \text{ fluxo de transição;} \\ K_n &< 0.01, \text{ fluxo viscoso.} \end{aligned}$$

Embora não exista unanimidade sobre o verdadeiro valor da fronteira entre fluxos molecular e de transição, na prática considera-se seguro assumir-se que para valores de pressão de vapor inferiores a 1 Pa, o fluxo de efusão é molecular. Alguns investigadores consideram que o regime de fluxo molecular só ocorre quando a razão  $(r/\lambda)$  se aproxima de zero e, portanto, introduzem um fator corretivo na equação 2.62,  $K_{hp}$ , definido por Hiby e Pahl [52], através da equação 2.71

$$K_{hp} = 1 + \frac{K' r}{2\lambda} \quad (2.71)$$

onde  $K' = 0.48$ . Introduzindo  $K_{hp}$  na equação 2.62, obtém-se a expressão 2.72.

$$p = \frac{m}{(tA_o w_o K_{hp})} (2\pi RT / M)^{1/2} \quad (2.72)$$

O uso desta equação requer o conhecimento de  $\lambda$ , que é, geralmente, determinado através de estimativas do valor do diâmetro molecular,  $\sigma$ .

A probabilidade de efusão em regime não molecular aumenta, portanto, com a área do orifício e com o valor da pressão de vapor. Um regime de fluxo não molecular origina valores calculados de pressões de vapor mais elevados do que os reais e pode conduzir a valores calculados de entalpia de sublimação errados por excesso [30].

#### ▪ Alteração da massa molar do vapor

A pressão de vapor calculada a partir da equação 2.62 é dependente da massa molar do vapor da amostra em estudo. Para que a pressão real corresponda ao valor determinado através desta equação, não podem ocorrer fenómenos de associação ou dissociação em fase gasosa que originariam alteração da massa molar do gás.

Considere-se, a título de exemplo, a ocorrência de dimerização total do vapor da amostra sob as condições experimentais utilizadas. Por aplicação da equação de Knudsen (2.62), a pressão de vapor do dímero,  $p_{dim}$  (pressão real), seria dada pela equação 2.73, na qual  $M$  corresponde à massa molar do monómero:

$$p_{dim} = \frac{m}{(tA_o w_o)} (2\pi RT / 2M)^{1/2} \quad (2.73)$$

Se fosse ignorada a ocorrência de dimerização, a razão entre a pressão calculada,  $p$  e a pressão real  $p_{\text{dim}}$  seria,

$$\frac{p}{p_{\text{dim}}} = \frac{1}{W_0} \cdot \frac{m}{t A_0} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \bigg/ \frac{1}{W_0} \cdot \frac{m}{t A_0} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{2M}} = \sqrt{2} \quad (2.74)$$

ou

$$p = \sqrt{2} p_{\text{dim}} \quad (2.75)$$

o que significa que, ignorando este fenómeno, a pressão de vapor calculada pela equação 2.62, será cerca de 1.4 vezes superior à pressão real ( $p_{\text{dim}}$ ).

Por comparação das pressões determinadas por efusão de Knudsen (perda de massa) com pressões de vapor medidas através de técnicas que não dependam da massa molar do vapor (torção-efusão ou método estático) é possível testar a existência ou não de fenómenos de dimerização, ou de dissociação, em fase gasosa nas condições da experiência.

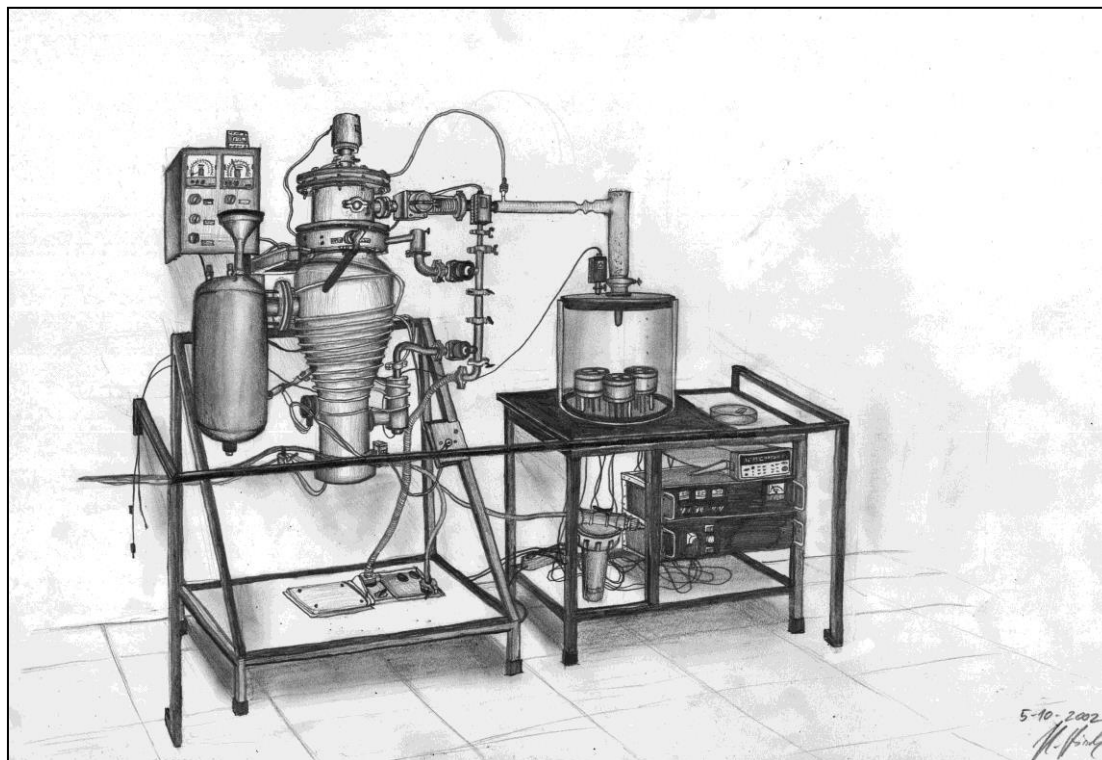
#### 2.4.4.1.1 A instalação de efusão de Knudsen

O aparelho de efusão de Knudsen utilizado no presente trabalho encontra-se detalhadamente descrito na literatura [53]. No entanto, referem-se a seguir as principais características desta instalação experimental e da execução das experiências de efusão.

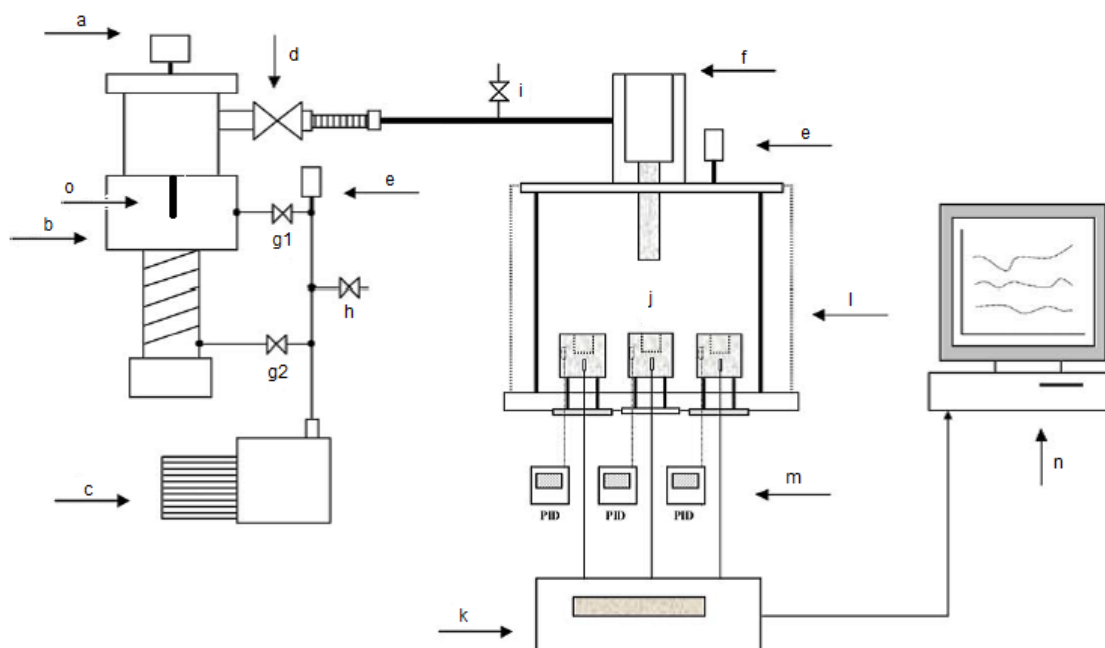
A descrição deste aparelho, esquematicamente representado na figura 2.7, será dividida em quatro partes:

- Sistema de vácuo
- Câmara de sublimação
- Sistema de medição e controlo de temperatura
- Células de efusão





**Figura 2.7.** Desenho da instalação de efusão de Knudsen da autoria de Ulrike Hirsch.



**Figura 2.8.** Esquema geral da instalação de efusão de Knudsen (adaptado da ref. [53]). a, manómetro *active inverted magnetron* AIM-S; b, bomba difusora de óleo Edwards *cryo-cooled diffstak* CR160; c, bomba rotativa Edwards RV12; d, válvula de diafragma Edwards IPV40MKS; e, manómetros *active pirani* APG-M; f, “trap” de vidro com dedo frio; g<sub>1</sub> e g<sub>2</sub>, válvulas Edwards *Speedivalve* SP25K; h, válvula de admissão de ar AV10K; i, válvula de admissão de ar em teflon J. Young ALS1; j, blocos de alumínio (fornos); k, sistema de aquisição de dados Agilent 34970A; l, câmara de sublimação e proteção contra implosão; m, controladores de temperatura PID Omron E5CN; n, computador; o, válvula de borboleta.

## A - Sistema de vácuo

O sistema de bombagem é constituído por uma bomba rotativa Edwards, modelo RV12, (c) responsável pelo vácuo primário ligada a uma bomba difusora de óleo Edwards *Cryo-cooled Diffstak*, modelo CR160, (b).

A monitorização da pressão em diferentes pontos do sistema é realizada através de manómetros Edwards – dois manómetros *Active Pirani* APG-M (e) e, para alto-vácuo, um manómetro *Active Inverted Magnetron* AIM-S (a). As junções metal-metal são do tipo ISO KF.

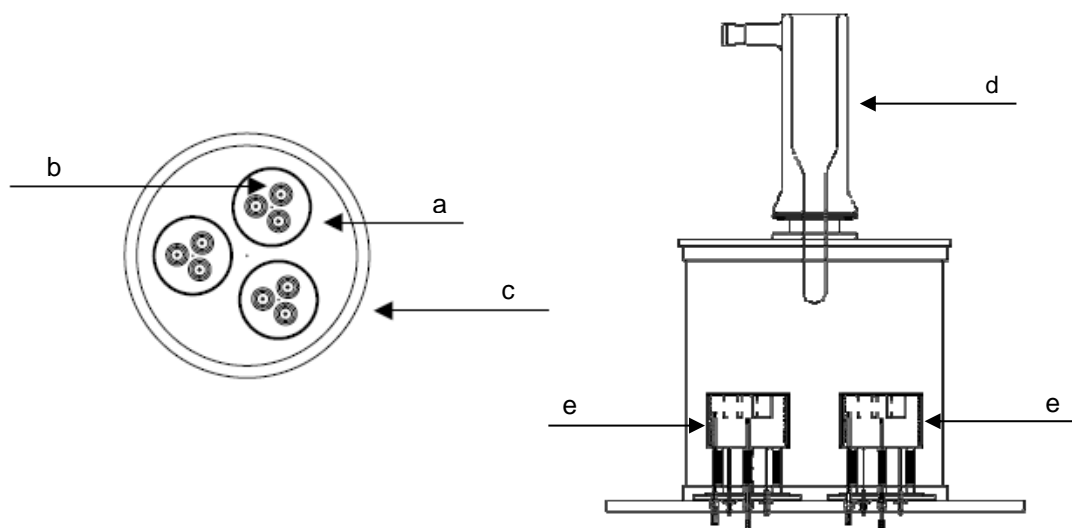
## B - Câmara de sublimação

A câmara de sublimação (l) consiste num tubo cilíndrico de vidro Edwards, *Glass Bell Jar* ( $\phi = 296$  mm,  $h = 360$  mm,  $\ell = 5$  mm), com tampa e base de alumínio. A hermeticidade das junções vidro-alumínio da tampa e base é assegurada por vedantes (*L-gaskets*) de neopreno (Edwards) lubrificados com Apiezon L. Todo o sistema que compõe a câmara de sublimação está assente numa plataforma deslizante para facilitar a ligação daquela ao sistema de bombagem. Esta ligação é efetuada através de uma *trap* de vidro (f) (com capacidade para cerca de 500 cm<sup>3</sup> de azoto líquido) cujo dedo frio penetra na câmara de sublimação através do orifício existente na tampa de alumínio. Esta *trap* está ligada a um tubo vidro através de esmerilados Quick-Fit. A outra extremidade deste tubo tem uma junção metal-vidro (Edwards) que se liga ao sistema de vácuo através de um tubo flexível (Edwards). O dedo frio tem como principal função impedir a contaminação das bombas de vácuo com os compostos sublimados, embora contribua também para a redução da pressão no interior da câmara.

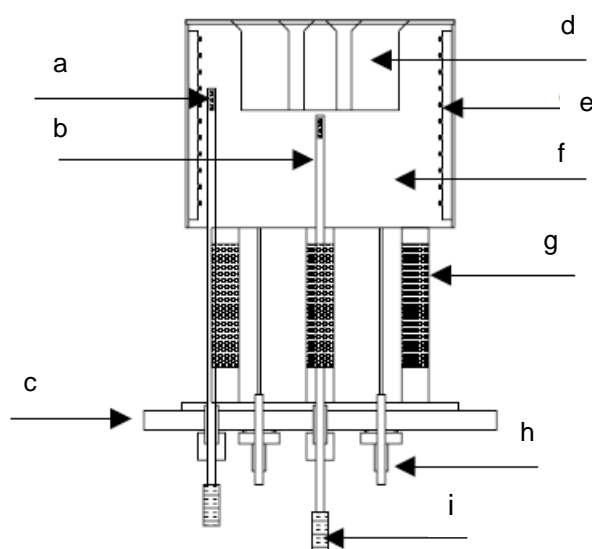
## C - Medição e controlo de temperatura

A base de alumínio referida anteriormente contém três blocos de alumínio que constituem os fornos (j) que, por sua vez, possuem três cavidades cilíndricas, simetricamente dispostas, onde são introduzidas as células de efusão. Os blocos são sustentados por pilares de cerâmica que evitam a condução de calor para a base de alumínio. Cada bloco contém internamente duas resistências elétricas circulares ARI Aerorod BXX de 115  $\Omega$ , ligadas em paralelo a uma fonte de tensão de 40 ou 60 V, conforme a temperatura que se pretende controlar. Um termómetro de platina Pt-100,

localizado no interior de cada bloco perto das resistências de aquecimento está ligado a um controlador PID (proporcional, integral e diferencial) Omron que assegura a termostatização de cada forno, com uma estabilidade de  $\pm 0.01$  K. Um segundo sensor Pt-100, classe 1/10 mede a temperatura do interior de cada bloco num ponto equidistante e próximo das bases das células alojadas nas respectivas cavidades (ver figura 2.9). Todos os sensores Pt-100 foram calibrados utilizando um termómetro de resistência de platina de alta precisão SPRT ( $25 \Omega$ ; Tinsley, 5187A).



**Figura 2.9.** Representação esquemática da câmara de sublimação (adaptado da ref. [53]). Vista de topo: a, blocos de alumínio (fornos); b, células de efusão; c, câmara de sublimação. Vista lateral: d, trap com dedo frio; e, fornos.



**Figura 2.10.** Representação esquemática da vista lateral de um forno (adaptado da ref. [53]): a, termómetro de platina Pt-100 ligado a um controlador PID; b, termómetro de platina Pt-100 para medição da temperatura; c, base de alumínio; d, cavidades para as células de efusão; e, elementos circulares de aquecimento; f, bloco de alumínio; g, isolante cerâmico; h, conexões de elementos de aquecimento; i, conexões do termómetro.

O sinal de cada sensor é recebido por um sistema de aquisição de dados, Agilent 34970A, interfaciado a um computador (n) onde está instalado o programa *Agilent Benchlink Data Logger*, que permite visualizar em tempo real e continuamente a temperatura dos fornos com uma resolução de  $1 \cdot 10^{-3}$  K.

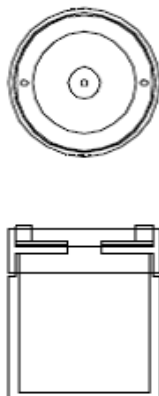


**Figura 2.11.** Imagem característica da monitorização de temperaturas durante uma experiência de efusão de Knudsen.

## D - Células de efusão

A instalação experimental utilizada permite a operação simultânea de nove células de efusão. As células são de alumínio, cilíndricas e são fechadas por uma tampa roscada, também de alumínio, com um orifício de 10 mm no centro. Cada célula tem 23 mm de diâmetro externo, 20 mm de diâmetro interno, 23 mm de profundidade e 27 mm de altura. Prensado contra a face externa da tampa, entre um disco de latão e um de teflon, aloja-se um disco de platina de 0.0125 mm de espessura e 21 mm de diâmetro que possui, no centro, um orifício de efusão.

Os orifícios das células de efusão estão classificados de acordo com o seu diâmetro. Três orifícios pequenos –  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  (ou  $A'_3$ ),  $\phi \approx 0.8$  mm, três médios –  $B_4$ ,  $B_5$ ,  $B_6$ ,  $\phi \approx 1.0$  mm, e três grandes –  $C_7$ ,  $C_8$ ,  $C_9$ ,  $\phi \approx 1.2$  mm. Os parâmetros geométricos de cada orifício estão descritos na tabela 2.1.



**Figura 2.12.** Representação esquemática de uma célula de efusão (adaptado da ref. [53]).

**Tabela 2.1.** Características dos orifícios das células de efusão utilizadas no aparelho de efusão de Knudsen

Orifício	Tamanho	Forno	$\phi / \text{mm}$	$A_o / \text{mm}^2$	$W_o^a$	$A_o \cdot W_o / \text{mm}^2$
A <sub>1</sub>	Pequeno	1	0.7998	0.5024	0.9884	0.4966
A <sub>2</sub>		2	0.8050	0.5090	0.9885	0.5031
A <sub>3</sub>		3	0.7955	0.4970	0.9848	0.4912
A' <sub>3</sub>		3	0.7719	0.5030	0.9880	0.4969
B <sub>4</sub>	Médio	1	0.9924	0.7735	0.9906	0.7663
B <sub>5</sub>		2	0.9986	0.7832	0.9907	0.7759
B <sub>6</sub>		3	1.0040	0.7917	0.9907	0.7844
C <sub>7</sub>	Grande	1	1.1830	1.0992	0.9921	1.0905
C <sub>8</sub>		2	1.1970	1.1253	0.9921	1.1166
C <sub>9</sub>		3	1.2000	1.1310	0.9922	1.1222

<sup>a</sup>Calculado a partir da equação 2.63.

## E - Modo de procedimento

A amostra purificada é pulverizada num almofariz e introduzida no interior de cada uma das nove células. Para que a superfície da amostra fique uniforme e o contacto térmico seja o mais eficiente possível, a amostra é prensada com um pistão de latão de diâmetro ligeiramente inferior ao diâmetro interno da célula. A quantidade de amostra é a necessária para que depois de prensada tenha uma altura de cerca de 3 mm, o que faz com que altura útil do interior da célula seja igual ao seu diâmetro interno.

Com as válvulas  $g_2$  e  $h$  fechadas e a válvula  $g_1$  aberta, liga-se a bomba rotativa e, posteriormente, a difusora. Dependendo das temperaturas a que se vai realizar a experiência, seleciona-se a tensão elétrica aplicada às resistências de aquecimento dos fornos; 40 V para  $T < 373$  K e 60 V para  $T > 373$  K. Ligam-se os controladores de temperatura e seleciona-se a temperatura de cada um dos três fornos. Seguidamente, são ligados o sistema de aquisição de dados e os indicadores de pressão dos manómetros e inicia-se o programa *Agilent Benchlink Data Logger*.

As células são pesadas, revestidas por uma fina camada de Apiezon L na sua base e colocadas nas respetivas cavidades dos blocos de alumínio – cada um recebe três células com diferentes tamanhos de orifício (pequeno, médio e grande). Coloca-se a tampa de alumínio na câmara de sublimação e adapta-se a *trap* à linha de vidro por meio de uma ligação Quick-Fit lubrificada com silicone Dow corning – *High Vacuum Grease*. A *trap* é também ligada à tampa de alumínio através de um *O-ring* de neopreno, sendo a ligação fixada com uma abraçadeira metálica. Efetua-se um pré-vácuo, para garantir um bom ajuste das partes amovíveis, fechando a válvula  $g_1$ , abrindo a válvula  $g_2$  e, de seguida e lentamente, abrindo a válvula  $d$ . Quando o sistema atinge cerca de 1 Pa, o pré-vácuo é interrompido fechando as válvulas  $d$  e  $g_2$  e abrindo a válvula  $i$  até a pressão atingir cerca de 100 Pa (suficiente para impedir a sublimação antes do início da experiência)

Depois das temperaturas dos fornos estabilizarem, procede-se ao início da experiência. Abrem-se as válvulas  $g_2$  e  $d$  até a pressão do sistema atingir  $10^{-1}$  Pa. Nesta altura coloca-se azoto na *trap* de vidro, fecha-se a válvula  $g_2$  e abrem-se as válvulas  $o$  e  $g_2$ . Coloca-se azoto líquido na *trap* ligada à bomba difusora, iniciando-se, simultaneamente, a contagem do tempo e o registo de temperaturas no computador. Após o tempo de efusão previamente estimado, cessa-se a aquisição de valores de temperatura, fecham-se as válvulas  $o$  e  $d$  e abre-se a válvula  $i$  para admissão de ar (seco) na câmara de sublimação e interrompe-se a contagem do tempo. Desliga-se a bomba difusora, os indicadores de pressão, os controladores dos fornos e o sistema de aquisição de dados. Retiram-se a abraçadeira metálica, a *trap*, a tampa da câmara de sublimação e as células de efusão, deixando-as arrefecer. Depois de arrefecidas, são limpas com papel absorvente e pesadas numa balança analítica, com uma precisão de  $\pm 0.01$  mg. Quando a bomba difusora estiver à temperatura ambiente, desliga-se a sua refrigeração, encerra-se a válvula  $g_1$ , abre-se a válvula  $h$  e desliga-se a bomba rotativa.

#### 2.4.4.2 Manómetro de diafragma de capacitância (método estático)

Para a medição de pressões de vapor de vários dos compostos estudados foi utilizado um método estático, baseado em manómetros de diafragma de capacitância, permitindo medir pressões de vapor entre 0.5 Pa e  $1.3 \times 10^3$  Pa, de substâncias sólidas ou líquidas. O método é muito sensível a impurezas voláteis ou a gases adsorvidos na amostra, pelo que é necessário assegurar a sua desgaseificação que é verificada analisando a consistência dos valores medidos, após sucessivos períodos de ligação da célula contendo a amostra ao sistema de vácuo. A presença de gás residual no interior do composto afeta os valores de pressão de vapor por excesso, originando valores de entalpias de transição de fase errados por defeito, uma vez que as pressões de vapor mais baixas são significativamente mais afetadas.

A instalação experimental utilizada encontra-se detalhadamente descrita na literatura [27], mas serão referidos a seguir os aspetos mais relevantes das suas características e do seu funcionamento.

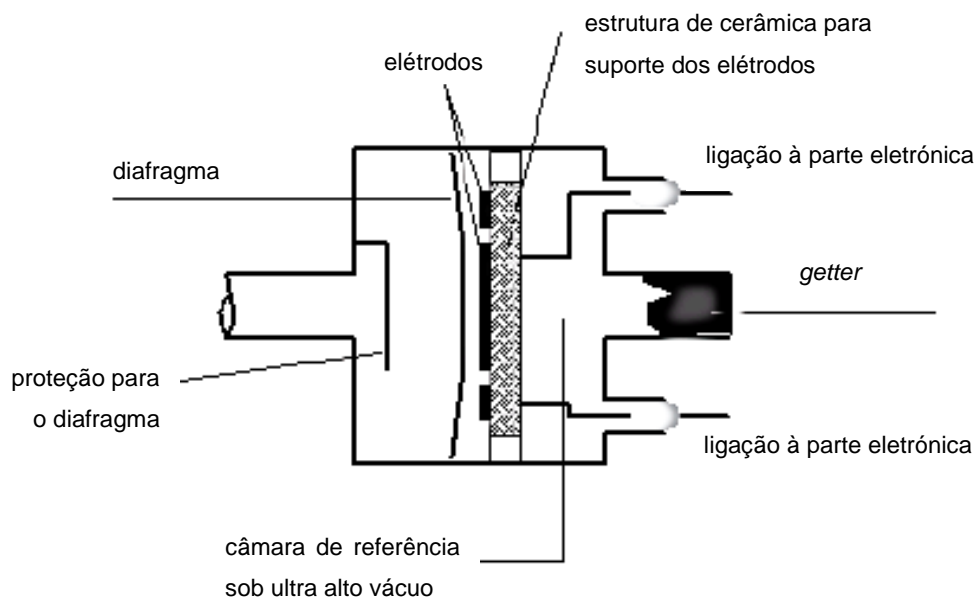
##### 2.4.4.2.1. Manómetro de diafragma de capacitância

Existem várias técnicas que se baseiam num método estático, no entanto as variantes manométricas – especialmente as que se baseiam em manómetros de diafragma – são, atualmente, as mais utilizadas. Uma das versões mais sensíveis deste tipo de manómetros, é o manómetro de capacitância (manómetro capacitivo) no qual a deflexão de um diafragma metálico, por ação da pressão, é medida pela variação da capacitância de um condensador entre um eletrodo flexível (o próprio diafragma) e um conjunto de dois eletrodos fixos.



**Figura 2.13.** Imagem de um manómetro de diafragma de capacitância (MKS).

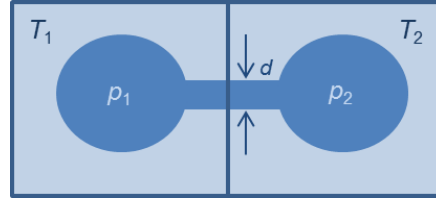
O manómetro de capacitância de diafragma é constituído por dois compartimentos. O compartimento superior contém os componentes eletrónicos requeridos para o seu bom funcionamento, incluindo a redução de ruído eletrónico, que constitui um fator de extrema importância para a sensibilidade e resolução do sensor. O compartimento inferior possui duas câmaras, a temperatura auto-controlada a um valor fixo: a câmara de referência, que é mantida a pressão praticamente nula ( $p < 10^{-5}$  Pa), e a câmara que contacta com o vapor da amostra. A deflexão do diafragma metálico, que separa as duas câmaras, é proporcional à diferença de pressão entre estas (que, neste caso, é igual à pressão do vapor). A câmara de referência contém um sistema de dois elétrodos fixos circulares e ainda um *getter* que remove eventuais resíduos de gás (por absorção ou adsorção), mantendo o valor da pressão de referência relativamente desprezável.



**Figura 2.14.** Representação esquemática do interior do compartimento inferior do manómetro de diafragma de capacitância (esquema adaptado da ref. [54]).

A medição de pressões de vapor pode ser afetada pela ocorrência de fenómenos de transpiração térmica, quando a temperatura da amostra é diferente da temperatura do manómetro, com especial relevância na zona de baixas pressões ( $p < 1$  Pa). No esquema seguinte representam-se duas câmaras, ligadas entre si por um tubo de diâmetro  $d$ , mantidos às temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , sendo  $p_1$  a pressão do gás na câmara que se encontra à temperatura  $T_1$  e  $p_2$  a pressão do mesmo gás na outra câmara, à temperatura  $T_2$ .





Como foi anteriormente discutido, se o livre percurso médio das moléculas gasosas,  $\lambda$ , for muito menor que o diâmetro molecular do tubo ( $\lambda \ll d$ ), isto é, se for  $Kn = \lambda/d \ll 1$ , o gás estará em regime viscoso e  $p_2 = p_1$ . Se  $\lambda \gg d$ , ou seja,  $Kn \gg 1$ , então o gás está em regime molecular e a relação  $p_2/p_1$  é descrita por [55,56]:

$$\frac{p_2}{p_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \quad (2.76)$$

Esta diferença entre os valores das pressões  $p_2$  e  $p_1$  é originada por fenómenos de “transpiração térmica”. No regime de transição, a razão  $p_2/p_1$  estará entre a unidade e o valor dado pela equação 2.77 [55,56]:

$$1 < \frac{p_2}{p_1} < \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \quad (2.77)$$

O limite superior,  $\sqrt{T_2/T_1}$ , é apenas aplicável para orifícios. Existem resultados experimentais que revelam que para tubos, esse limite será cerca de  $(T_2/T_1)^{0.4}$  [55].

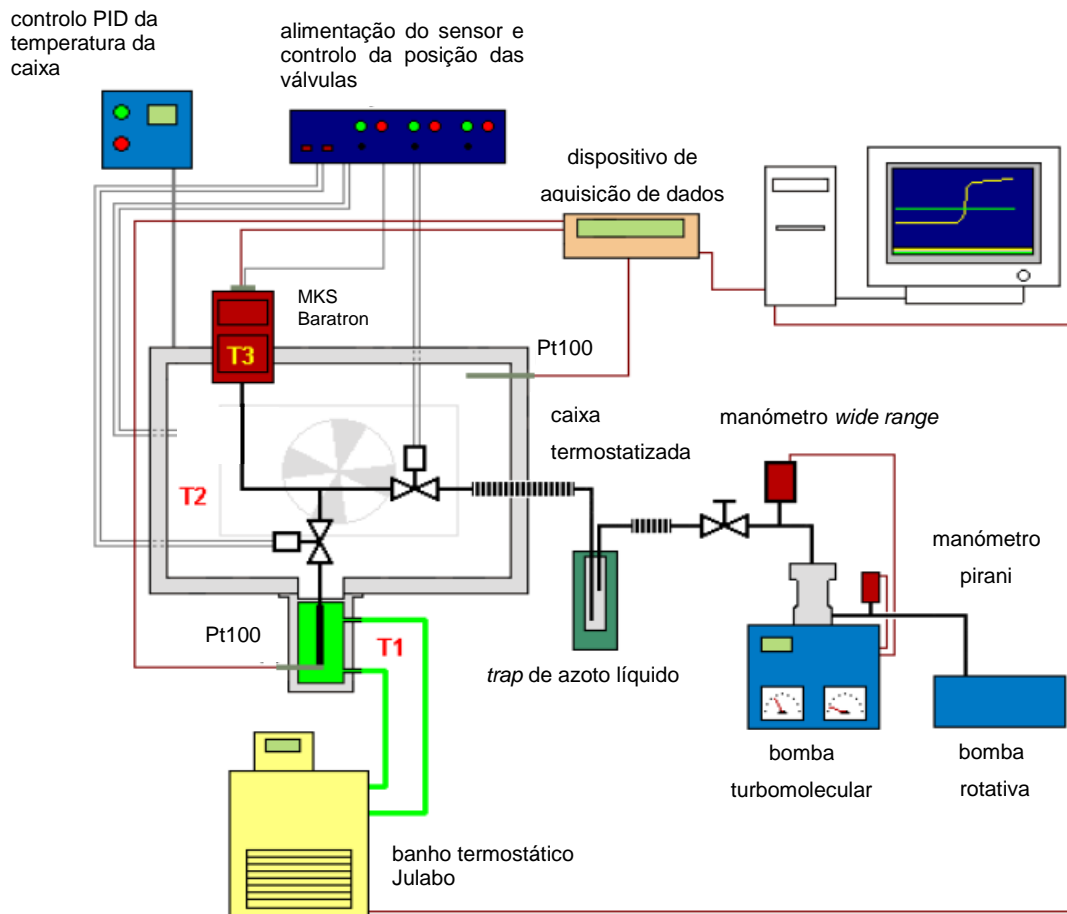
Quando o manómetro é mantido a temperaturas superiores à da amostra, como se verifica na instalação experimental utilizada, podem ocorrer, como foi referido, fenómenos de transpiração térmica. Como consequência, a pressão  $p_2$  lida pelo manómetro à temperatura  $T_2$  pode ser superior à pressão da amostra  $p_1$ , mantida à temperatura  $T_1$  (inferior a  $T_2$ ). Fulem et al. [55] referem diversas equações que têm sido propostas na literatura para quantificar os efeitos deste fenómeno. Estas equações foram desenvolvidas a partir de resultados observáveis, geralmente, em compostos inorgânicos simples. Estes autores concluem que as equações propostas não descrevem convenientemente a transpiração em compostos orgânicos e que a sua quantificação depende de características da instalação experimental utilizada. Sugerem também que a influência de eventual ocorrência de transpiração térmica seja testada e determinada para cada instalação experimental. Testes realizados com a instalação utilizada no presente trabalho, revelaram a ausência de influência

significativa de transpiração térmica mesmo para valores de pressão perto do limite inferior de aplicabilidade do manómetro (0.5 Pa) [27]. Este facto parece estar ligado a características específicas da instalação, nomeadamente o largo diâmetro interno da tubagem ( $\phi_i = 17$  mm) entre a amostra e o manómetro.

#### 2.4.4.2.2. Descrição da instalação utilizada

A apresentação da instalação experimental utilizada será dividida em cinco partes:

- Manómetro;
- Tubagem metálica termostatzada;
- Célula que contém a amostra e banho termostático;
- Sistema de vácuo;
- Sistemas de aquisição de dados.



**Figura 2.15.** Esquema geral da instalação. Imagem adaptada da ref. [57].

### **A - Manómetro de diafragma de capacitância**

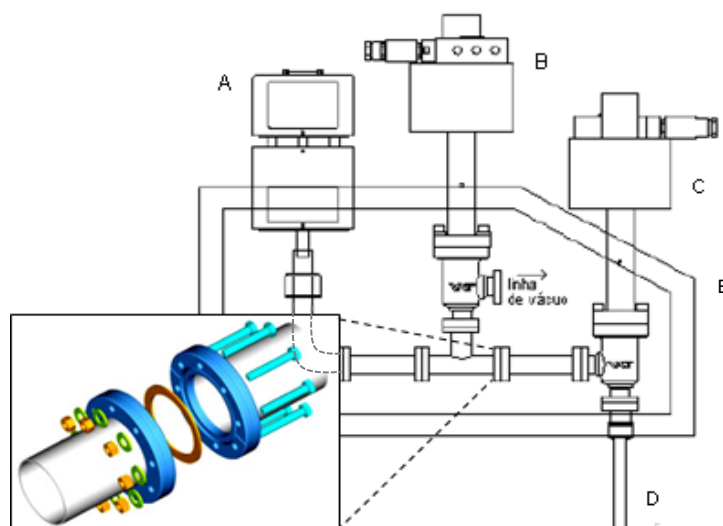
A instalação experimental utilizada baseia-se em manómetros de capacitância MKS Baratron, do tipo absoluto, que medem diretamente a pressão do vapor em equilíbrio com a fase condensada a uma determinada temperatura. Neste trabalho foram utilizados dois modelos deste tipo de manómetros que operam em diferentes gamas de pressão e temperaturas:

- MKS Baratron 631A01TBEH, que pode ser utilizado para medir pressões de vapor inferiores a  $1.3 \times 10^2$  Pa, operando à temperatura controlada de 423 K.
- MKS Baratron 631A11TBFP, que pode ser utilizado para medir de pressões de vapor inferiores a  $1.3 \times 10^3$  Pa, operando à temperatura controlada de 473 K.

Os elementos do manómetro que contactam diretamente com o vapor são constituídos por aço inoxidável 316 ou por inconel (liga de ferro, cromo e níquel). A ligação entre o manómetro de capacitância e a tubagem que comunica com a célula que contém a amostra condensada é efetuada por um adaptador 8 VCR-DN 16 CF com uma ligação *Swagelok/Cajon* 8-VCR fêmea, possibilitando a troca dos dois manómetros. Por recomendação do fabricante (MKS), os manómetros são instalados na vertical.

### **B - Tubagem metálica termostatzada**

A tubagem que comunica com a célula é constituída por segmentos em aço inoxidável de 17 mm de diâmetro interno, unidos por ligações *ConFlat* DN 16 CF, sendo as ligações à célula e ao sistema de vácuo efetuadas através de duas válvulas electropneumáticas VAT série 57, *all-metal angle valve*, acionadas por ar comprimido.

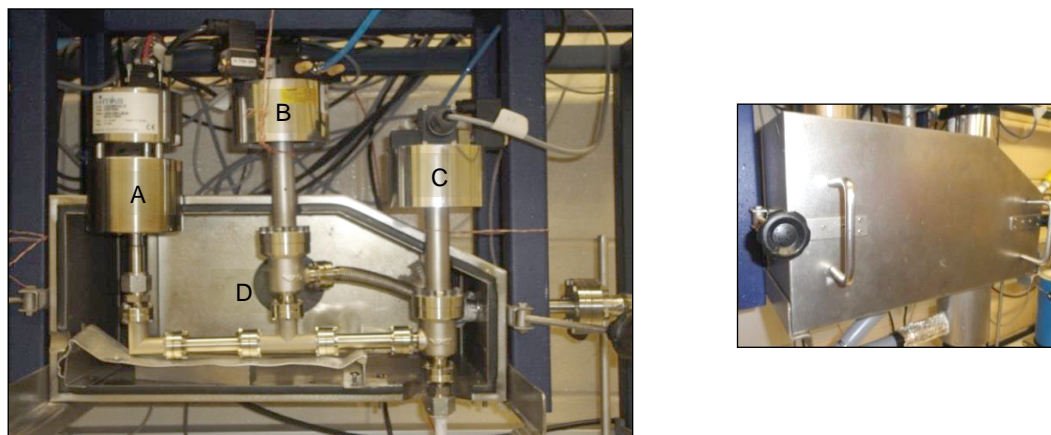


**Figura 2.16.** Representação esquemática da tubagem metálica e da ligação (ampliada) do tipo *ConFlat* (figuras adaptadas das referências [27] e [58]). A, manómetro de diafragma de capacitância; B, válvula de ligação ao sistema de vácuo; C, válvula de ligação à célula que contém a amostra; D, célula para a amostra; E, câmara de temperatura controlada.

A tubagem metálica e o manómetro de capacitância encontram-se dentro de uma caixa termostatzada (estufa) a temperatura controlada, ligeiramente superior à temperatura da amostra (para evitar a condensação do vapor na tubagem) e inferior à temperatura do manómetro. O compartimento superior do manómetro e os controladores eletrónicos das válvulas não suportam temperaturas superiores a 338 K e 353 K, respetivamente, pelo que são mantidos fora da estufa.

A estufa é constituída por paredes em aço inoxidável de 2 mm de espessura, separadas por um isolante térmico de 2 cm de espessura. A temperatura da estufa pode ser variada entre 298 K e 473 K, sendo medida por um termómetro de resistência de platina Pt-100 ligado a um controlador PID Eurotherm. Este está ligado a um sistema de aquisição de dados Keithley 2700, possibilitando a monitorização da temperatura da tubagem metálica. A homogeneização da temperatura no interior da estufa é garantida por convecção de ar, através de uma resistência de aquecimento, que é forçada por uma ventoinha localizada na parte posterior da estufa.

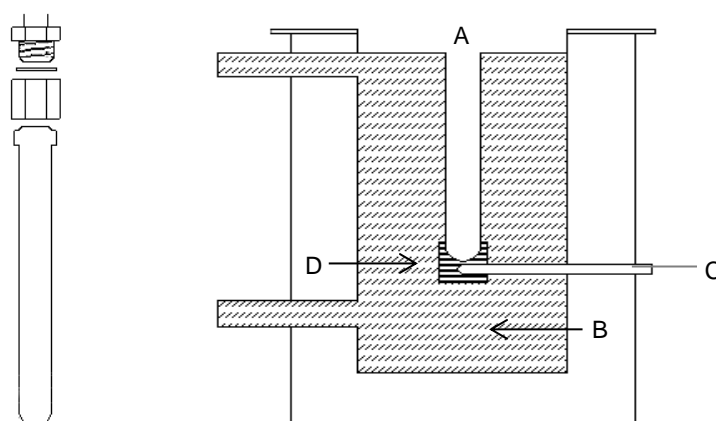
Para permitir a troca de manómetros e a montagem e desmontagem da célula contendo a amostra, a estufa possui uma parte frontal amovível.



**Figura 2.17.** Esquerda: imagem do interior da estufa: A, manómetro de capacitância; B, válvula do vácuo; C, válvula da amostra e D, ventoinha. Direita: tampa frontal amovível da estufa.

### C - Célula que contém a amostra e banho termostático

A célula que recebe a amostra condensada é um tubo construído em aço inoxidável, fechado na extremidade inferior, com 110 mm de comprimento, 12.7 mm de diâmetro externo e 9 mm de diâmetro interno. A célula liga-se à tubagem metálica através de uma das válvulas eletropneumáticas e de uma ligação metal-metal 8 VCR. A amostra, colocada no fundo da célula, é termostatzada recorrendo a um vaso de paredes duplas, com um volume interno de 400 cm<sup>3</sup>. Este vaso possui uma cavidade para alojar a célula, sendo o contacto térmico entre as paredes do vaso e a célula reforçado por uma pasta de alta condutividade térmica feita à base de silicone e óxidos metálicos (Dow Corning 340 *Heat Sink Compound*).

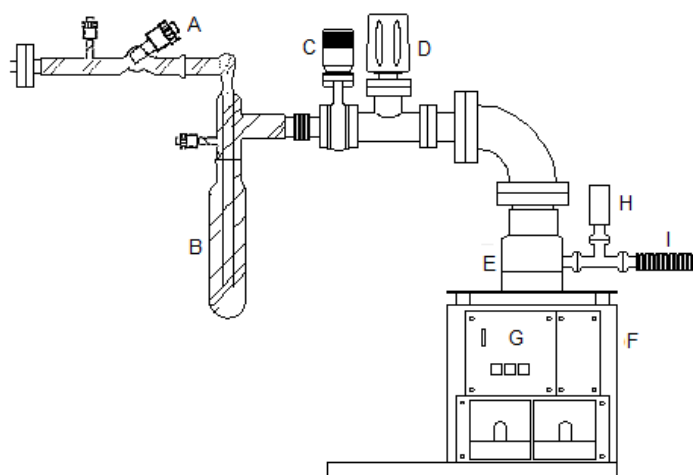


**Figura 2.18.** Representação esquemática da célula para a amostra e do vaso de paredes duplas (esquemas adaptados da ref. [54]). A, cavidade para a célula da amostra; B, fluido térmico; C, cavidade para a Pt-100; D, bloco de latão.

O vaso possui uma segunda cavidade onde é introduzido um termómetro de resistência de platina Pt-100 class 1/10 (revestido pela pasta Dow Corning 340), que mede a temperatura da célula suposta em equilíbrio térmico com a amostra. Este termómetro foi calibrado por comparação com o termómetro de resistência de platina SPRT 25, referido anteriormente. As cavidades referidas terminam num pequeno bloco de latão (figura 2.18) de modo a garantir um bom contacto térmico com o fluido circulante. Este é um óleo Julabo *Thermal H10S*, cuja temperatura é regulada por um banho termostático Julabo F33-MW, com uma capacidade de 12 dm<sup>3</sup>, e equipado com um sistema de refrigeração, possibilitando o controlo de temperaturas entre 253 K e 473 K, com uma estabilidade de  $\pm 0.01$  K.

#### D - Sistema de vácuo

O sistema de bombagem é constituído por um conjunto EXP *Combined Outfit*, Edwards, que inclui uma bomba turbomolecular Edwards EXT70 e uma bomba rotativa Edwards RV3. A bomba turbomolecular encontra-se instalada sobre uma base Edwards EXPB 1.5, que incorpora um controlador Edwards EXC120 e dois indicadores de pressão Edwards AGD. À saída da bomba turbomolecular, encontra-se um manómetro Edwards WRG-S e uma válvula VAT série 010 (*mini UHV gate valve*) que possibilita o isolamento do sistema. Esta válvula comunica com uma linha de vidro, que inclui uma *trap* para azoto líquido, e que está ligada quer à tubagem metálica quer ao sistema de bombagem por ligações metal-metal. Na linha existem duas válvulas de teflon para admissão de ar, Young ASL1, e uma de isolamento J. Young *in line tap SPOR25*, também em teflon.



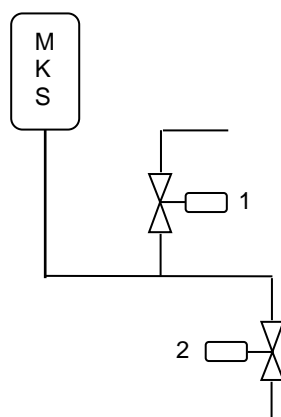
**Figura 2.19.** Representação esquemática do sistema de vácuo (esquema retirado da referência [57]). A, válvula de isolamento; B, *trap* de azoto líquido; C, válvula VAT; D, manómetro *wide range*; E, bomba turbomolecular; F, base; G, controlador; H, manómetro tipo Pirani; I, tubo flexível para ligação à bomba rotativa.

## E - Sistema de aquisição de dados

O sistema de aquisição de dados Keithley 2700 armazena e converte os sinais dos sensores de pressão e de temperatura. A monitorização destes dados é realizada através de um computador onde está instalado um programa *HP-VEE* configurado para o efeito. As válvulas são operadas automaticamente através do programa *ADAM control*, (v1.1) [59]. A temperatura do banho termostático Julabo é programada e monitorizada também através do computador, a partir do programa *EasyTemp* (v2.2) [60].

## F - Modo de procedimento

Para facilitar a compreensão do modo de funcionamento desta técnica apresenta-se, a seguir, um esquema ilustrativo da tubagem metálica termostatzada:



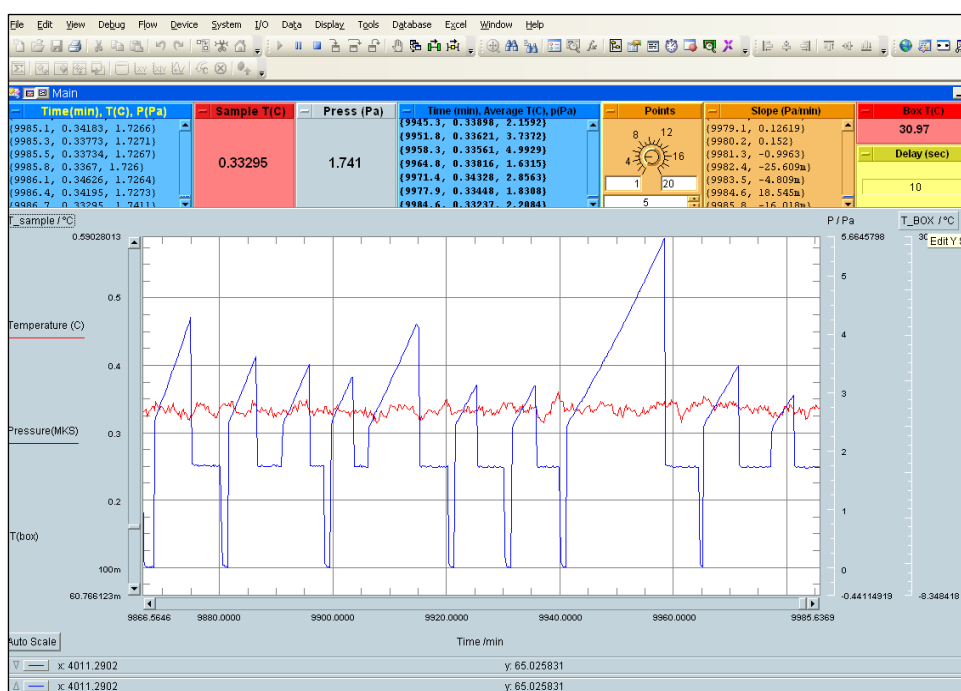
**Figura 2.20.** Representação esquemática da tubagem metálica termostatzada

O primeiro passo no estudo da volatilidade de qualquer composto, através de um método estático, consiste na sua desgaseificação. Esta é uma operação morosa mas essencial, uma vez que esta técnica é muito sensível a impurezas voláteis ou a gases adsorvidos ou dissolvidos na amostra que, se existirem, conduzem a erros, por excesso, na pressão determinada.

A medição de pressões de vapor é precedida pela evacuação da linha até aproximadamente  $1 \times 10^{-5}$  Pa, fechando a válvula 2 e abrindo a válvula 1. De seguida, coloca-se a amostra sólida (previamente pulverizada), ou líquida, na célula devidamente limpa e seca, até atingir cerca de 2 cm de altura no interior da célula.

Esta é ligada à tubagem metálica através de um *gasket* 8 VCR e introduzida na cavidade do vaso termostatzado.

O processo de desgaseificação da amostra deve ser realizado a uma temperatura a que corresponda uma pressão de vapor muito baixa, para evitar perdas de composto. Executam-se ciclos de desgaseificação mantendo as válvulas 1 e 2 abertas durante um curto intervalo de tempo, ao fim do qual se fecha a válvula 1 conservando a válvula 2 aberta. Este processo é repetido até que os valores de pressão de vapor, a uma temperatura em que sejam mensuráveis, sejam concordantes.



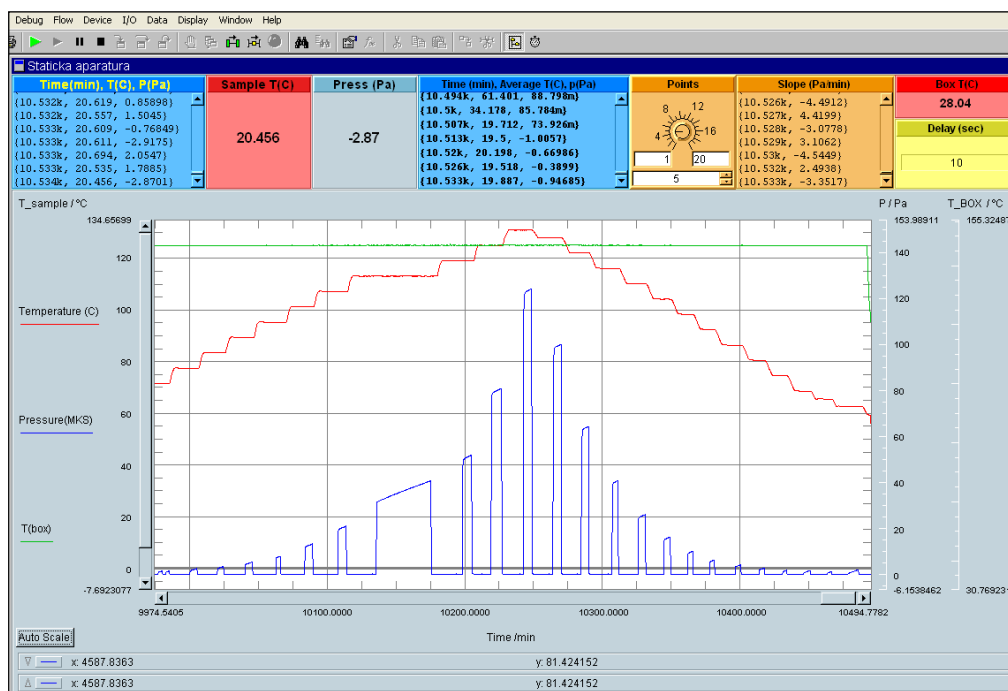
**Figura 2.21.** Monitorização dos dados de pressão e temperatura, através do programa *HP-VEE*, onde são visíveis os vários ciclos de desgaseificação.

Concluído o processo de desgaseificação da amostra, o que em geral demora vários dias, o banho e a estufa são programados para as temperaturas pretendidas, devendo a temperatura da estufa ser sempre superior (embora não mais de 10 °C) à temperatura da amostra e inferior, em cerca de 20 °C, à temperatura de funcionamento do manómetro utilizado. Antes de cada medição de pressão, evacua-se a linha para garantir que a câmara manométrica, que será preenchida com o vapor da amostra, se encontra inicialmente a pressão nula.

Definida a linha de base, abre-se a válvula 2 e poucos segundos depois fecha-se a válvula 1, verificando-se imediatamente um brusco aumento na pressão lida pelo manómetro. A pressão aumenta progressivamente até estabilizar. Após esta



estabilização, calcula-se, através do programa de aquisição de dados, a diferença entre o valor da pressão manométrica e a da linha de base (se esta for diferente de zero), que traduz o valor da pressão de vapor do composto à temperatura da amostra.



**Figura 2.22.** Monitorização dos dados de pressão e temperatura, através do programa *HP-VEE*.

Determinada a pressão de vapor, a válvula 1 é aberta e a válvula 2 fechada, permitindo que a linha seja evacuada de novo até à obtenção de uma linha de base a uma pressão próxima de zero. O processo de medição é repetido, à mesma temperatura, até que se obtenham valores concordantes. Utilizando um procedimento semelhante ao descrito, efetuam-se, de seguida, determinações a outras temperaturas no sentido ascendente (por exemplo de 4 em 4 graus celsius) e depois no sentido descendente, testando, desta forma, a concordância dos resultados das pressões de vapor.

#### 2.4.4.2.3 Teste ao funcionamento da instalação

Desde a publicação do artigo em que se descreve esta instalação experimental e os testes ao seu funcionamento com substâncias de referência (ácido benzóico, naftaleno, ferroceno e benzantrona) [27], houve algumas alterações que implicaram a desmontagem e montagem da tubagem. Entre elas, destaca-se a substituição da válvula diretamente ligada ao manómetro por um segmento de tubagem em cotovelo, atendendo a que a utilização daquela válvula era dispensável. Acresce que durante os

referidos testes só tinha sido utilizado o manómetro MKS Baratron 631A01TBEH. Mais tarde foi adquirido o segundo manómetro, MKS Baratron 631A11TBFP, que estendia a aplicabilidade da instalação a pressões da ordem de  $1.3 \times 10^3$  Pa. Assim, decidiu-se, após as primeiras determinações experimentais com este aparelho, proceder a um novo teste com ácido benzóico numa gama de temperaturas e pressões mais ampla que a usada no primeiro teste. Os resultados deste teste, apresentados e comparados com valores da literatura no fim do capítulo 3, confirmam que a utilização deste aparelho, com qualquer dos dois manómetros, pode conduzir a excelentes resultados, quer de pressões de vapor, quer das entalpias de transição de fase derivadas a partir deles.

## Referências do capítulo 2

- [1] DSC 141, User Manual, Setaram Group sfim, Caluire, France, 1997.
- [2] P. G. Laye, em: P. J. Haines (Ed.), *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K. (2002).
- [3] C. Sousa, comunicação pessoal.
- [4] R. Sabbah, A. Xu-Wu, J. S. Chicos, M. L. P. Leitão. M. V. Roux, L. A. Torres, *Thermochim. Acta* 331 (1999) 93–208.
- [5] E. S. Domalski, “*History of Combustion Calorimetry*”; (citado em: S. Sunner, M. Månson, (Eds.), *Experimental Chemical Thermodynamics*, vol.1, Pergamon Press, Oxford, (1979) cap.18).
- [6] E. W. Washburn, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 10 (1933) 525–558.
- [7] H. C. Dickinson, *Bull. Nat. Bur. Stand.* 11 (1915) 189–217.
- [8] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodyn.* 16 (1984) 1149–1155.
- [9] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, *Rev. Port. Quím.* 26 (1984) 163–172.
- [10] L. M. N. B. F. Santos, M. T. Silva, B. Schröder, L. Gomes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 89 (2007) 175–180.
- [11] M. Kolthoff, E. B. Sandel, E. J. Meehem, S. Bruckenstein, *Quantitative Chemical Analysis*, 4ª edição, McMillan Company, New York (1969).
- [12] J. Coops, R. S. Jessup, K. Van Nes, “*Calibration of Calorimeters for Reactions in a Bomb at Constant Volume*”, F.D. Rossini editor, *Experimental Thermochemistry*, vol. 1, Interscience, New York (1956) cap.3.
- [13] I. Wadsö, *Sci. Tools* 13 (1966) 33–39.

- [14] *Premier Report de la Comission Permanent de Thermochemie*, Union Internationale de Chemie, Paris (1934); citado em J. D. Cox, D. Pilcher, *Thermochemistry of Organic & Organometallic Compounds*, Academic Press, London (1970).
- [15] *Certificate of Analysis*, Standard Reference Material 39j, Benzoic Acid Calorimetric Standard. N.B.S., Washington (1995).
- [16] W. N. Hubbard, D. W. Scott; G. Waddington, “*Standard States and Corrections for Combustions in a Bomb at Constant Volume*”, F. D. Rossini editor, *Experimental Thermochemistry*, vol. 1, Interscience, New York (1956).
- [17] L. M. N. B. F. Santos, adaptação para Excel do programa “Porto chon 86”.
- [18] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nutall, *The NBS Tables of Chemical Thermodynamics Properties*, *J. Phys. Ref. Data*, 11, Supplement nº2 (1982).
- [19] J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev, *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere: New York (1989).
- [20] F. D. Rossini, “*Assignment of Uncertainties*”, F. D. Rossini editor, *Experimental Thermochemistry*, Vol. 1, Interscience, New York, (1956) cap. 14.
- [21] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *Struct. Chem.* In press. Disponível online desde 3 de Junho de 2013. Doi: 10.1007/s11224-013-0290-5.
- [22] M. J. S. Monte, em: M. E. Minas da Piedade (Ed.), *Energetics of Stable Molecules and Reactive Intermediates*, NATO ASI Series, Series C., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1999) 203–214.
- [23] K. Ruzicka, V. Majer, *AIChE J.* 42 (1996) 1723–1740.
- [24] S. P. Verevkin, V. N. Emel`yanenko, A. Klamt, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 499–510.

- [25] E. C. W. Clarke, D. N. Glew, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 539–547.
- [26] C. G. de Kruif, *J. Chem. Thermodyn.* 12 (1980) 243–248.
- [27] M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, M. Fulem, J. M. S. Fonseca, C. A. D. Sousa, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 757–766.
- [28] C. Antoine, *Compt. Rend.* 107 (1888) 681–684.
- [29] V. Rohác, J. E. Musgrove, K. Ruzicka, V. Ruzicka, M. Zábranský, *J. Chem. Thermodyn.* 31 (1999) 971–986.
- [30] M. J. S. Monte, “*Aplicação de Técnicas de Efusão à Determinação de Entalpias de Sublimação*” - Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, (1990).
- [31] M. Fulem, K. Ruzicka, V. Ruzicka, T. Simecek, E. Hulicius, J. Pangrác, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 312–322.
- [32] J. W. Edwards, G. L. Kington, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 1323–1333.
- [33] W. Thomson, “*Determination of Vapor Pressure*” em A. Weissberger, editor, *Technique of Organic Chemistry*, vol.1, part one, 3<sup>rd</sup> ed., Interscience Publishers, New York (1965).
- [34] T. P. Melia, R. Merrifield, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 1489–1493.
- [35] J. D. Cox, H. A. Gundry, D. Harrop, A. J. Head *J. Chem. Thermodyn.* 1 (1969) 77–87.
- [36] S. P. Verevkin, V. N. Emel’yanenko *Fluid Phase Equilib* 266 (2008) 64–75.
- [37] R. F. Barrow, P. G. Dodsworth, A. R. Downie, E. A. N. S. Jeffries, A. C. P. Pugh, F. J. Smith, J. M. Swinstead, *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 1354–1362.
- [38] C. H. D. Van Ginkel, Doctoral Thesis, Rijksuniversiteit te Utrecht, Utrecht (1979).

- [39] C. G. de Kruif, C. H. D. Van Ginkel, *J. Chem. Thermodyn.* 9 (1977) 725–730.
- [40] M. Knudsen, *Ann. Phys.* 28 (1909) 75–130.
- [41] M. Knudsen, *Ann. Phys.* 28 (1909) 999–1016.
- [42] M. Knudsen, *Ann. Phys.* 29 (1909) 179–193.
- [43] E. D. Cater, The effusion method at age 69: current state of the art, em: J. W. Hastie (Ed.), *10th Material Research Symposium on Characterization of High Temperature Vapors and Gases*, vol.1, National Bureau of Standards, Special Publication 561, Washington (1979); (citado nas referências [30,53]).
- [44] I. Langmuir, *Phys. Rev.* 8 (1916) 149–176.
- [45] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221–2295.
- [46] M. Z. Volmer, I. Estermann, *Z. Physik.* 7 (1921) 13–17.
- [47] S. Dushman, *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, second ed., Wiley, New York (1989).
- [48] P. Clausing, *Ann. Phys.* 12 (1932) 961–989.
- [49] C. I. Whitman, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 161–164.
- [50] K. Motzfeldt, *J. Phys. Chem.* 59 (1955) 139–147.
- [51] J. F. O'Halon, *User's Guide to Vacuum Technology*, second ed., Wiley, New York (1989).
- [52] J. W. Hiby, M. Pahl, *Z. Naturforsch 7a* (1952) 542–553.
- [53] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 778–787.

- [54] C. A. D. Sousa, “*Estudo Termodinâmico de Transições de Fase em Compostos Orgânicos Cristalinos. Testes à Aplicação de um Novo Aparelho (Manómetro de Diafragma) à Medição de Pressões de Vapor*”. Dissertação de Mestrado em Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, (2005).
- [55] K. Ruzicka, M. Fulem, V. Ruzicka, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 1956–1970.
- [56] T. Edmonds, J. P. Hobson, *J. Vacuum Sci. Technol.* 2 (1965) 182–197; (citado na referência 55).
- [57] J. M. S. Fonseca, “*Medição de Pressões de Vapor e Estudo Termodinâmico de Transições de Fase de Ácidos Benzoicos Substituídos. Construção e Teste de Um Novo Aparelho Para Medição de Pressões de Vapor*.” Dissertação de Mestrado em Química. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (2004).
- [58] J. A. S. A. Oliveira, “*Estudo termoquímico e termodinâmico de derivados fluorados do nitrobenzeno*”. Dissertação de Mestrado em Química. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (2009).
- [59] L. M. N. B. F. Santos, ADAM Control, versão 1.1 (2006).
- [60] EasyTemp, versão 2.2.

# CAPÍTULO 3

## RESULTADOS EXPERIMENTAIS

---

### 3.1. Introdução

3.1.1. Entalpia de sublimação ou de vaporização padrão

3.1.2. Entropia e energia de Gibbs de sublimação ou de vaporização padrão

3.1.3. Entalpia de formação padrão

3.1.2. Entropia e energia de Gibbs de formação padrão

### 3.2. Benzamidas

### 3.3. Metil benzoatos

### 3.4. Fenóis

### 3.5. Ácidos aminobenzóicos

### 3.6. Heterocíclicos azotados

### 3.7. Ácido benzóico

### Referências





### 3.1. Introdução

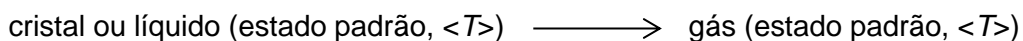
Neste capítulo, apresenta-se informação detalhada sobre a proveniência, purificação e análise de pureza de cada composto estudado. Apresenta-se também, sob a forma de tabelas, frequentemente acompanhadas de figuras, resultados das seguintes propriedades termodinâmicas determinadas experimentalmente neste trabalho:

- Temperaturas e entalpias de fusão (e de transição de fase cristalina, quando observadas) determinadas por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e, em alguns casos, também determinadas indiretamente a partir dos resultados de entalpias de sublimação e de vaporização;
- Pressões de vapor a diferentes temperaturas (determinadas por um método estático e/ou pelo método de efusão de Knudsen) e o subsequente cálculo de entalpias, entropias e energias de Gibbs molares padrão ( $p^0 = 10^5$  Pa) de sublimação e, para alguns compostos, também de vaporização, a diferentes temperaturas de referência, incluindo a temperatura  $T = 298.15$  K;
- Energias internas de combustão determinadas por calorimetria de combustão em bomba estática (para alguns dos compostos estudados) e subsequente cálculo de entalpias molares de formação padrão, à temperatura  $T = 298.15$  K, em fase cristalina, que, combinadas com os resultados de entalpias de sublimação, possibilitaram a determinação de entalpias molares de formação padrão em fase gasosa. A partir destes resultados e de valores de entropias molares padrão, determinados em fase gasosa por métodos teóricos, por outro investigador [1], foram determinadas entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão, quer em fase gasosa, quer em fase cristalina.

Descrevem-se a seguir os cálculos relevantes que originaram estes resultados.

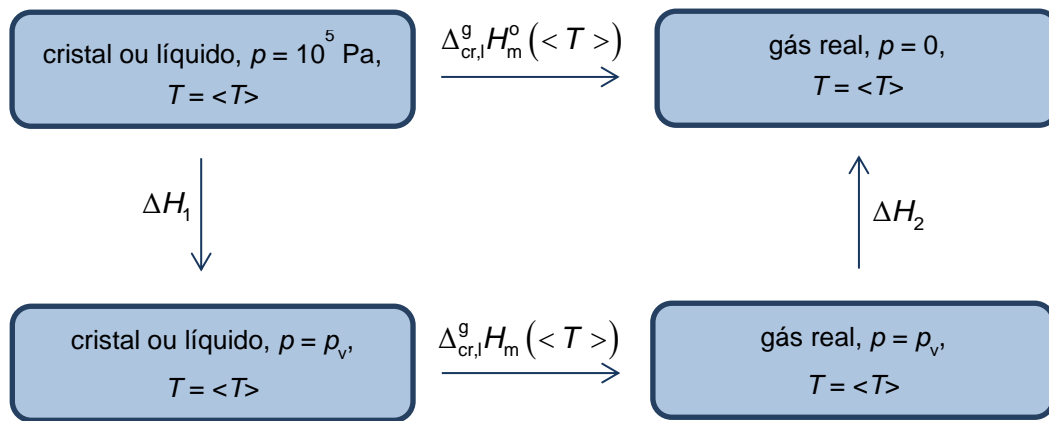
#### 3.1.1. Entalpia de sublimação ou de vaporização padrão

Frequentemente, os resultados das propriedades termodinâmicas de sublimação ou de vaporização são referidos à temperatura média,  $\langle T \rangle$ , do intervalo experimental das determinações. A esta temperatura, a entalpia molar de sublimação ou de vaporização padrão,  $\Delta_{cr,l}^g H_m^0(\langle T \rangle)$ , corresponde à variação da entalpia do processo isotérmico descrito por:



O estado padrão de um composto cristalino, à temperatura  $\langle T \rangle$ , é o estado correspondente à sua forma cristalina mais estável àquela temperatura e à pressão  $p = 10^5$  Pa. O estado padrão de um líquido puro, à temperatura  $\langle T \rangle$ , é o estado correspondente ao líquido (puro) àquela temperatura e à pressão  $p = 10^5$  Pa. O estado padrão de um gás, à temperatura  $\langle T \rangle$ , define-se como sendo o estado correspondente ao do gás ideal a essa temperatura e à pressão  $p = 10^5$  Pa. Este estado, em termos entálpicos, é equivalente ao do gás real, à temperatura  $\langle T \rangle$  e à pressão nula.

Considerando o ciclo termoquímico a seguir apresentado,



pode deduzir-se a equação 3.1, que relaciona a entalpia molar de sublimação ou de vaporização padrão,  $\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^o(\langle T \rangle)$ , com a entalpia molar de sublimação ou de vaporização medida em condições de equilíbrio à pressão de vapor  $p_v$  e à temperatura  $\langle T \rangle$ ,  $\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m(\langle T \rangle)$ .

$$\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^o(\langle T \rangle) = \Delta H_1 + \Delta_{\text{cr,l}}^g H_m(\langle T \rangle) + \Delta H_2 \quad (3.1)$$

Os valores de  $\Delta H_1$  e  $\Delta H_2$  podem ser calculados pelas equações 3.2 e 3.3,

$$\Delta H_1 = \int_{10^5 \text{ Pa}}^{p_v} \left[ -T \left( \partial V / \partial T \right)_p + V_m \right] dp \quad (3.2)$$

$$\Delta H_2 = \int_{p_v}^0 \left[ -T \left( \partial V / \partial T \right)_p + V_m \right] dp \quad (3.3)$$

em que  $V_m$  representa o volume molar (relativo à fase sólida ou à fase líquida na equação 3.2 e à fase gasosa na equação 3.3).

O valor do integrando na equação 3.2 é cerca de  $10^{-1} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  podendo ser considerado independente da pressão [2], o que faz com que o valor máximo de  $\Delta H_1$  seja cerca de  $10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  para o valor limite  $p_v = 0$ . Para a maior parte dos compostos orgânicos, o valor do integrando na equação 3.3, à temperatura de 298.15 K, está compreendido entre  $(1 \text{ e } 10) \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  [2] sendo, aproximadamente, independente da pressão. Visto que os compostos orgânicos (cristalinos ou líquidos pouco voláteis) apresentam geralmente pressões de vapor a 298.15 K muito inferiores a  $10^5 \text{ Pa}$ , o valor da diferença  $[(p = 0) - (p = p_v)]$ , é normalmente muito pequeno, sendo o valor de  $\Delta H_2$  desprezável em relação a  $\Delta H_1$ . Assim, a aproximação  $\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^o(<T>) = \Delta_{\text{cr,l}}^g H_m(<T>)$  é razoável, atendendo a que a ordem de grandeza de  $\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m(<T>)$  é  $10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  e a de  $\Delta_l^g H_m(<T>)$  varia entre  $(10^4 \text{ e } 10^5) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , sendo que a ordem de grandeza da incerteza da sua determinação é normalmente  $10^2 \text{ a } 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Assim, é prática comum aceitar as aproximações  $\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m(<T>) = \Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^o(<T>)$  e, para líquidos pouco voláteis,  $\Delta_l^g H_m(<T>) = \Delta_l^g H_m^o(<T>)$ , que serão também utilizadas no presente trabalho.

A entalpia molar de sublimação ou de vaporização padrão, de uma substância pura, a uma temperatura  $T$ ,  $\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^o(T)$ , pode ser relacionada com a sua entalpia molar de sublimação ou vaporização padrão à temperatura  $<T>$ ,  $\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^o(<T>)$ , através da equação 3.4,

$$\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^o(T) = \Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^o(<T>) + \int_{<T>}^T \Delta_{\text{cr,l}}^g C_{p,m}^o dT \quad (3.4)$$

onde  $\Delta_{\text{cr,l}}^g C_{p,m}^o$  representa a diferença entre as capacidades caloríficas molares padrão do gás (suposto ideal),  $C_{p,m}^o(g)$ , e do cristal  $C_{p,m}^o(\text{cr})$  ou do líquido  $C_{p,m}^o(\text{l})$ . A variação de  $\Delta_{\text{cr,l}}^g C_{p,m}^o$ , ou de  $\Delta_l^g C_{p,m}^o$ , em função da temperatura é muitas vezes desconhecida. Neste caso, esta variação é normalmente substituída por um valor constante  $\overline{\Delta_{\text{cr,l}}^g C_{p,m}^o}$  para o intervalo de temperaturas entre  $<T>$  e  $T$ , originando a equação 3.5:

$$\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^o(T) = \Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^o(<T>) + (T - <T>) \overline{\Delta_{\text{cr,l}}^g C_{p,m}^o} \quad (3.5)$$

Na ausência de valores experimentais de capacidades caloríficas das fases gasosa e cristalina ou líquida, é prática frequente admitir que a sua diferença é aproximadamente constante,  $\overline{\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o}$ , podendo ser calculada através de valores de  $C_{p,m}^o$  (cr,l) e  $C_{p,m}^o$  (g), a  $T = 298.15$  K, estimados a partir de métodos de contribuição de grupos [3,4]. Alternativamente,  $C_{p,m}^o$  (g), pode ser determinado através de cálculos computacionais, que conduzem a valores mais fiáveis do que os obtidos por cálculos baseados em contribuição de grupos. O valor de  $\overline{\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o}$ , suposto igual a  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$  (298.15 K), pode ainda ser estimado a partir de valores de  $C_{p,m}^o$  (cr, 298.15 K) utilizando a equação 3.6, desenvolvida por Chickos *et al.* [5], ou a partir de  $C_{p,m}^o$  (g, 298.15 K), utilizando um rearranjo daquela equação, proposto por Monte *et al.* [6] (equação 3.7).

$$\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -\{0.75 + 0.15 C_{p,m}^o(\text{cr}, 298.15 \text{ K})\} \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.6)$$

$$\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -\{0.9 + 0.176 C_{p,m}^o(\text{g}, 298.15 \text{ K})\} \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.7)$$

Chickos *et al.* [5] propuseram ainda a equação 3.8 para estimar  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K})$  a partir de valores de  $C_{p,m}^o$  (l, 298.15 K):

$$\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -\{10.58 + 0.26 C_{p,m}^o(\text{l}, 298.15 \text{ K})\} \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.8)$$

### 3.1.2. Entropia e energia de Gibbs de sublimação ou de vaporização padrão

A entropia molar de sublimação ou de vaporização em condições de equilíbrio de temperatura e pressão,  $\Delta_{cr,l}^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$ , pode ser calculada a partir do valor da entalpia molar de sublimação ou vaporização à temperatura média do intervalo de medições das pressões de vapor, através da expressão 3.9:

$$\Delta_{cr,l}^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)) = \Delta_{cr,l}^g H_m(\langle T \rangle) / \langle T \rangle \quad (3.9)$$

O cálculo do seu valor à pressão  $p(\langle T \rangle)$  e a uma temperatura  $T$ , diferente de  $\langle T \rangle$ , pode ser efetuado através da equação 3.10:

$$\Delta_{cr,l}^g S_m(T, p(T)) = \Delta_{cr,l}^g S_m(\langle T \rangle, p(T)) + \int_{\langle T \rangle}^T \Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o d \ln T \quad (3.10)$$

A integração desta equação, quando  $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o$  puder ser considerado constante, conduz à equação 3.11,

$$\Delta_{cr,l}^g S_m(T, p(T)) = \Delta_{cr,l}^g S_m(\langle T \rangle, p(T)) + \overline{\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o} \ln(T / \langle T \rangle) \quad (3.11)$$

Por outro lado, a variação da entropia molar de um gás com a pressão, a temperatura constante, pode ser traduzida por,

$$dS = -(\partial V_m / \partial T)_p dp \quad (3.12)$$

onde  $V_m$  representa o volume molar do gás. Assumindo comportamento de gás ideal, será  $V_m = RT/p$ , e a equação 3.12 pode ser substituída pela equação 3.13:

$$dS = -R d \ln p \quad (3.13)$$

Consequentemente, a entropia molar de sublimação ou de vaporização a uma pressão  $p$  diferente de  $p(\langle T \rangle)$ , nomeadamente à pressão padrão,  $p^o$ , pode ser calculada pela equação 3.14,

$$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(T) = \Delta_{cr,l}^g S_m(T, p(\langle T \rangle)) - R \ln(p^o / p(\langle T \rangle)) \quad (3.14)$$

Assim, a partir do valor da entropia molar de sublimação ou de vaporização em condições de equilíbrio,  $\Delta_{cr,l}^g S_m(\langle T \rangle, p(T))$ , é possível calcular a entropia molar de sublimação ou vaporização padrão à temperatura  $T$ , utilizando a equação 3.15.

$$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(T) = \Delta_{cr,l}^g S_m\{\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)\} + \overline{\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o} \ln(T / \langle T \rangle) - R \ln\{p^o / p(\langle T \rangle)\} \quad (3.15)$$

A energia de Gibbs molar de sublimação ou de vaporização padrão,  $\Delta_{cr,l}^g G_m^o$ , a uma temperatura de referência  $\theta$ , é uma medida da volatilidade desse composto a essa temperatura, estando relacionada pela equação 3.16 com a sua pressão de vapor a essa temperatura.

$$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}(\theta) = -R \theta \ln(p(\theta) / p^{\circ}) \quad (3.16)$$

Quando se dispõe de valores de entalpia e entropia de sublimação ou de vaporização padrão à temperatura  $\theta$ , o cálculo de  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}(\theta)$ , através da relação 3.17, é trivial.

$$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ} = \Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} - \theta \Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ} \quad (3.17)$$

Em alternativa, a aplicação da equação de Clarke-Glew (2.53) aos resultados experimentais de pressões de vapor a diferentes temperaturas conduz à determinação de  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})$  e de  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})$ , podendo o valor de  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})$  ser calculado por simples rearranjo da equação 3.17. A aplicação da equação aos resultados experimentais de temperatura e pressão de vapor conduziu ainda à determinação de valores de  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^{\circ}$  para alguns dos compostos estudados. Neste trabalho utilizou-se o valor  $R = 8.31447(2) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 3.1.3. Entalpia de formação padrão

A energia mássica e a entalpia molar de combustão padrão de alguns dos compostos estudados (aminobenzamidas, metilbenzamidas, metoxibenzamidas e ácidos aminometoxibenzóicos) foram determinadas através das equações 2.28 e 2.30, respetivamente. Os símbolos utilizados nas tabelas relativas aos valores de energia mássica de combustão padrão foram apresentados na secção 2.3.5. Para todos aqueles compostos, considerou-se  $(\partial u / \partial p) = -0.2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$ , a  $T = 298.15 \text{ K}$ , que é um valor típico para a maioria dos compostos orgânicos [7]. O valor da constante de calibração do sistema calorimétrico utilizado neste trabalho para os compostos estudados,  $\varepsilon_{\text{cal}} = (15995.3 \pm 1.1) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ , está apresentada na tabela A1, e os valores das suas massas volúmicas estão apresentados na tabela A2. As entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino, a  $T = 298.15 \text{ K}$ , foram determinadas pela equação 2.31. A entalpia molar de formação padrão, em fase gasosa, foi determinada a partir dos valores de entalpia molar de formação padrão, em fase cristalina, a  $T = 298.15 \text{ K}$  e dos valores de entalpia molar de sublimação, através da expressão 3.18,

$$\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) \quad (3.18)$$

### 3.1.4. Entropia e energia de Gibbs de formação padrão

Além dos valores de entalpias de formação, foram também calculados, para os compostos acima referidos, valores de entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão, nas fases cristalina e gasosa.

A entropia molar padrão em fase cristalina, à temperatura de 298.15 K,  $S_m^{\circ}(\text{cr}, 298.15 \text{ K})$ , foi calculada a partir da expressão 3.19,

$$S_m^{\circ}(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) = S_m^{\circ}(\text{g}, 298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_m^{\circ}(298.15 \text{ K}) \quad (3.19)$$

onde  $S_m^{\circ}(\text{g}, 298.15 \text{ K})$  representa a entropia molar padrão em fase gasosa, que foi determinada por outro investigador usando métodos computacionais [1]. A partir dos resultados determinados para  $S_m^{\circ}(\text{g}, 298.15 \text{ K})$  e  $S_m^{\circ}(\text{cr}, 298.15 \text{ K})$  foi possível determinar a entropia molar de formação padrão, em fase cristalina e gasosa, através da equação 3.20, onde todas as propriedades se referem à temperatura de 298.15 K.

$$\Delta_f S_m^{\circ}(\text{cr}, \text{g}) = S_m^{\circ}(\text{cr}, \text{g}) - \sum_i \nu_i S_{m,i}^{\circ} \quad (3.20)$$

Nesta equação,  $\sum_i \nu_i S_{m,i}^{\circ}$  representa o somatório dos valores da entropia molar padrão dos elementos constituintes dos compostos em questão, multiplicados pelos coeficientes estequiométricos com que figuram nas equações de formação. Foram utilizados os seguintes valores de entropia molar padrão publicados na literatura [8]:  $S_m^{\circ}[\text{C}(\text{grafite}), 298.15 \text{ K}] = 5.740 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $S_m^{\circ}[(\text{H}_2, \text{g}), 298.15 \text{ K}] = 130.680 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $S_m^{\circ}[(\text{N}_2, \text{g}), 298.15 \text{ K}] = 191.609 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $S_m^{\circ}[(\text{O}_2, \text{g}), 298.15 \text{ K}] = 205.147 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

A energia de Gibbs molar de formação padrão, em ambas as fases (cristalina e gasosa), à temperatura  $T = 298.15 \text{ K}$ , foi calculada após a determinação dos valores das entalpias e entropias molares de formação padrão, através da equação 3.21, onde todas as propriedades se referem à temperatura de 298.15 K.

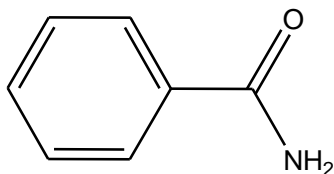
$$\Delta_f G_m^{\circ}(\text{cr}, \text{g}) = \Delta_f H_m^{\circ}(\text{cr}, \text{g}) - \theta \Delta_f S_m^{\circ}(\text{cr}, \text{g}) \quad (3.21)$$



## 3.2. BENZAMIDAS

### 3.2.1. Benzamida

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO  
(CAS: 55-21-0)



#### 3.2.1.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.1.** Origem, purificação e análise de pureza da benzamida

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	74896LJ	0.9990	Não realizada	0.9990	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.2.1.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.2.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da benzamida

Ensaio	$T_{\text{fus}}(\text{onset}) / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K})$
1	401.40	23.20				
2	401.22	23.19				
3	401.38	23.15				
4	401.42	23.18				
5	401.30	23.15				
Média	401.3 ± 0.2	23.2 ± 0.1	57.7 ± 0.3			
Literatura	403 <sup>a</sup>	23.76 <sup>a</sup>				
	402.1 <sup>b</sup>	19.15 <sup>b</sup>				
		23.14 <sup>c</sup>				
	402.3 <sup>d</sup>	18.49 <sup>d</sup>				
	398.15–401.15 <sup>e</sup>					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ apresentados na tabela 3.5; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				399.17	23.5 ± 0.1	16.1 ± 0.1

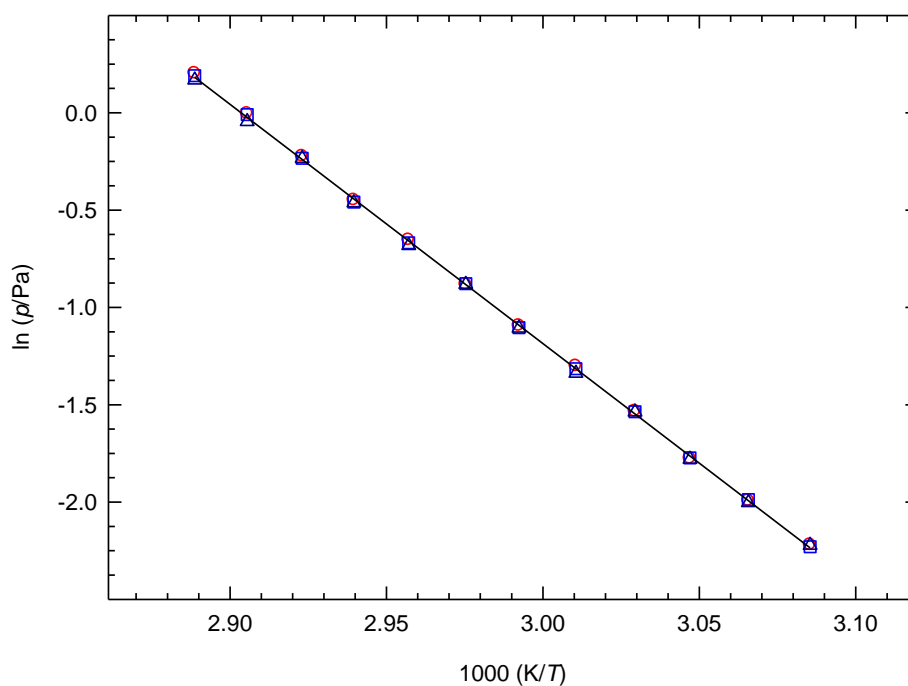
<sup>a</sup>Ref. [9]; <sup>b</sup>Ref. [10]; <sup>c</sup>Ref. [11]; <sup>d</sup>Ref. [12]; <sup>e</sup>Ref. [13].

### 3.2.1.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.3.** Pressões de vapor de sublimação da benzamida determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

$T/K$	$t/s$	orifícios	$m/mg$			$p/Pa$			
			$m_p$	$m_m$	$m_g$	$p_p$	$p_m$	$p_g$	$p_{média}$
324.11	22318	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	3.22	4.92	7.06	0.109	0.108	0.108	0.108
326.19	22318	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	4.08	6.33	8.97	0.136	0.137	0.135	0.136
328.19	22318	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	4.93	7.90	11.13	0.169	0.170	0.169	0.169
330.10	20563	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	5.84	8.99	12.78	0.216	0.215	0.215	0.215
332.16	20563	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	7.44	11.32	15.92	0.272	0.268	0.262	0.267
334.18	20563	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	8.91	14.08	19.91	0.335	0.331	0.331	0.332
336.10	15908	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	8.59	13.31	18.88	0.414	0.416	0.414	0.415
338.17	15908	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	10.90	16.57	23.52	0.520	0.513	0.506	0.513
340.19	15908	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	13.03	20.59	28.9	0.639	0.632	0.630	0.634
342.11	10906	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	11.28	17.23	24.48	0.800	0.792	0.791	0.794
344.18	10906	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	14.18	21.77	30.21	0.996	0.991	0.956	0.981
346.18	10906	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	16.98	26.78	36.68	1.225	1.210	1.180	1.205

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01$  K,  $u(p) = \pm 0.01$  Pa. Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.



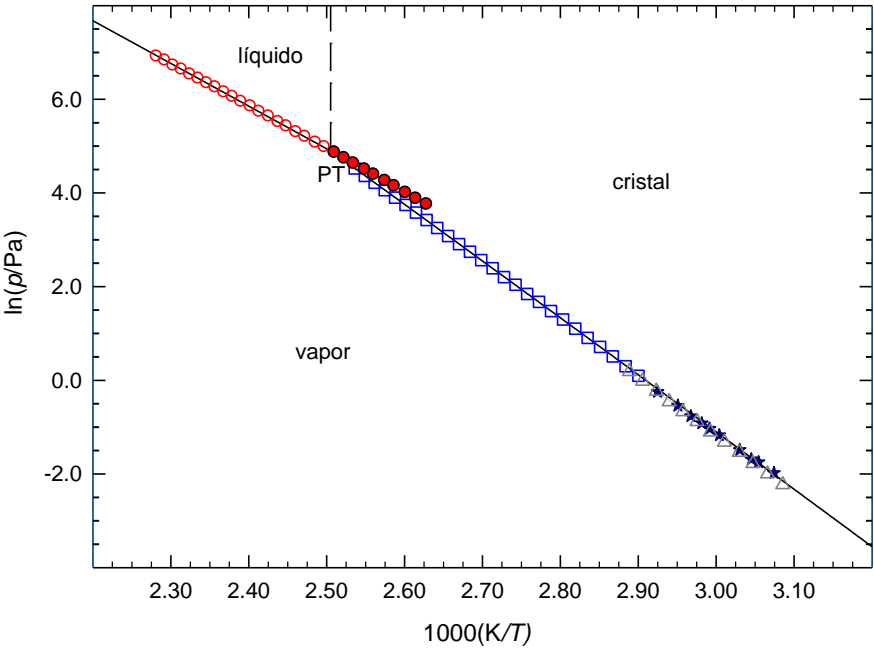
**Figura 3.1.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a benzamida.

○, orifícios pequenos; □, orifícios médios; △, orifícios grandes.

**Tabela 3.4.** Pressões de vapor da benzamida determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p	Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p	Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p <sup>b</sup>
Fase cristalina											
26	344.80	1.10	-1.3	2	362.68	6.31	-0.8	14	380.48	30.68	0.9
25	346.78	1.35	-1.0	18	364.64	7.69	1.0	7	382.47	35.96	0.2
24	348.77	1.66	-0.4	3	366.62	9.06	-0.6	13	384.44	42.27	0.2
23	350.76	2.04	0.4	17	368.60	10.95	0.6	8	386.42	49.49	-0.2
22	352.74	2.47	0.0	4	370.59	12.99	0.0	12	388.40	58.00	-0.3
21	354.72	3.01	0.5	16	372.59	15.56	0.4	9	390.38	67.96	-0.2
20	356.71	3.66	0.9	5	374.55	18.29	-0.4	11	392.32	78.56	-1.0
1	358.69	4.38	0.0	15	376.53	21.77	0.0	10	394.32	92.24	-0.5
19	360.68	5.34	1.1	6	378.52	25.86	0.3				
Fase líquida											
47	380.43	42.63	0.4	27	402.25	159.7	-0.5	40	424.23	520.8	1.0
56	382.43	48.10	-0.5	50	404.42	180.5	-0.5	33	426.18	567.6	-0.1
46	384.38	54.55	-0.4	28	406.32	199.2	-1.2	39	428.17	626.2	0.1
55	386.56	62.85	0.0	49	408.40	225.7	-0.1	34	430.15	683.6	-0.7
45	388.30	70.20	0.2	29	410.17	247.9	-0.4	38	432.17	759.6	0.2
54	390.51	80.51	0.3	48	412.21	279.0	0.5	35	434.17	826.4	-0.8
44	392.28	89.70	0.3	30	414.31	308.8	-0.5	37	436.20	922.0	0.7
53	394.51	102.0	-0.2	42	416.23	346.2	0.8	36	438.20	1002	-0.2
43	396.37	114.4	0.2	31	418.37	381.9	-0.4				
52	398.34	129.0	0.7	41	420.28	424.6	0.4				
51	400.40	145.3	0.7	32	422.20	466.7	0.1				

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 26, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Nos ensaios de 27 a 56, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 2, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.1 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.2.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para a benzamida.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor (método estático);  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor;  $\Delta$ , eq. cristal-vapor método efusão – valores médios;  $\star$ , ref. [14]; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 399.17 \text{ K}$ ,  $p = 134.6 \text{ Pa}$ ).

### 3.2.1.4. Capacidades caloríficas

A partir do valor da capacidade calorífica da fase cristalina publicada na literatura,  $C_{p,m}^o$  (cr, 298.15 K) = 153.8 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> [9], e utilizando a equação 3.6, estimou-se o valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$  (298.15 K) = -23.8 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> para a benzamida. O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o$  (298.15 K) = -(96.2 ± 10.4) J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida da benzamida.

### 3.2.1.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

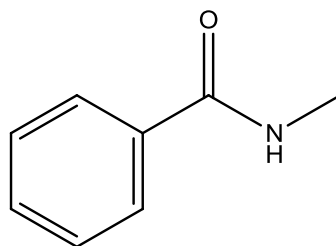
**Tabela 3.5.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da benzamida, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
Fase cristalina (método de efusão)								
324.1–346.2	335.14 <sup>d</sup>	34.83 ± 0.01	3.7·10 <sup>-1</sup>	102.2 ± 0.4		0.9999	23.8 <sup>e</sup>	0.010
	298.15	42.32 ± 0.04	3.8·10 <sup>-3</sup>	103.1 ± 0.4	203.6 ± 1.0			
Fase cristalina (método estático)								
344.8–394.2	369.56 <sup>d</sup>	27.78 ± 0.01	11.85	100.9 ± 0.1		1.0000	23.8 <sup>e</sup>	0.007
	399.17 <sup>f</sup>	21.94 ± 0.01	134.6	100.2 ± 0.1				
	298.15	42.08 ± 0.02	4.2·10 <sup>-3</sup>	102.6 ± 0.1	203.0 ± 0.3			
Fase cristalina (literatura) <sup>g</sup>								
325.3–341.9	298.15	41.60 ± 0.10	5.2·10 <sup>-3</sup>	97.7 ± 1.0	188.2 ± 3.4	0.9991	23.8 <sup>e</sup>	0.017
Fase líquida (método estático) <sup>h</sup>								
380.4–438.2	409.32 <sup>d</sup>	20.56 ± 0.01	237.9	75.8 ± 0.1		1.0000	(96.2 ± 10.4)	0.005
	399.17 <sup>f</sup>	21.94 ± 0.01	134.6	76.7 ± 0.1				
	298.15	37.16 ± 0.17	3.1·10 <sup>-2</sup>	86.5 ± 1.2	165.5 ± 3.4			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados); definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{calc})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>valores calculados a partir dos resultados de pressão de vapor apresentados na referência [14] utilizando o valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$  (298.15 K) = -23.8 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>; <sup>h</sup>incluindo líquido sobreaquecido.

### 3.2.2. *N*-Metilbenzamida

$C_8H_9NO$   
CAS: (613-93-4)



#### 3.2.2.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.6.** Origem, purificação e análise de pureza da *N*-metilbenzamida

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	12024MA	0.9960	Não realizada	0.9960	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.2.2.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.7.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da *N*-metilbenzamida

Ensaio	$T_{\text{fus}}(\text{onset}) / K$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$	$T_{\text{tr}} / K$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{tr}})}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
1	347.44	18.59				
2	347.40	18.54				
3	347.42	18.66				
4	347.39	18.76				
5	347.40	18.51				
Média	$347.41 \pm 0.04$	$18.6 \pm 0.2$	$53.6 \pm 0.6$			
Literatura	$352^a$ $349.2\text{--}451.1^b$					

Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$  e

$\Delta_{\text{f}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$  apresentados na tabela 3.9;  $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo

348.91     $19.7 \pm 0.2$      $16.1 \pm 0.5$

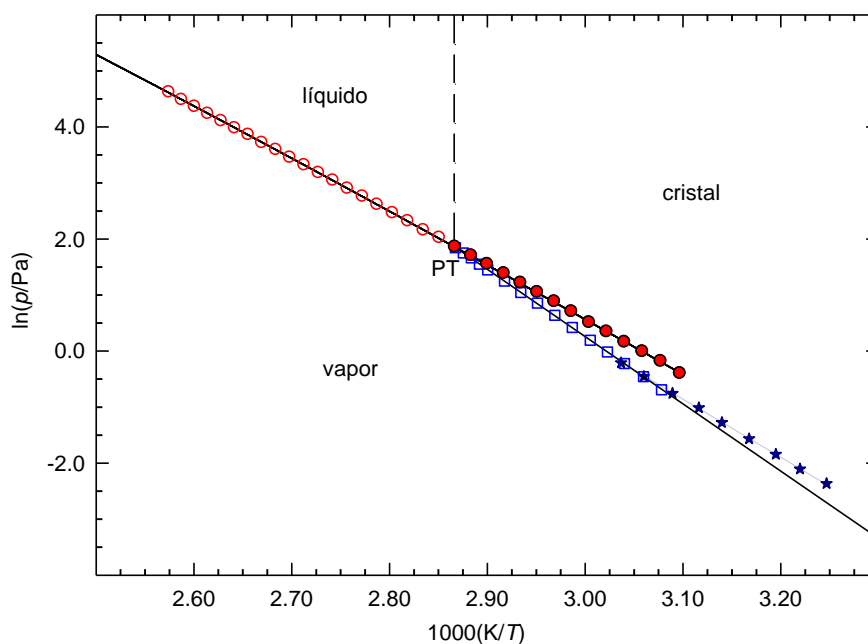
<sup>a</sup>Ref. [15]; <sup>b</sup>Ref. [13].

### 3.2.2.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.8.** Pressões de vapor da *N*-metilbenzamida determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i> <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
1	324.88	0.50	-0.9	13	334.80	1.52	0.4	6	344.79	4.26	-0.4
15	326.83	0.63	0.1	4	336.82	1.89	0.7	10	345.79	4.71	-0.5
2	328.93	0.80	0.4	12	338.85	2.35	1.1	7	346.80	5.28	0.9
14	330.82	0.98	-0.2	5	340.81	2.84	-0.3	9	347.77	5.75	-0.2
3	332.75	1.21	-0.2	11	342.75	3.48	0.0	8	348.76	6.31	-0.7
<i>Fase líquida</i>											
50	322.88	0.67	-0.8	38	346.77	5.47	0.5	31	370.59	31.48	-0.5
49	324.94	0.83	1.2	37	348.77	6.40	0.3	21	372.57	36.12	-0.1
48	326.92	0.99	0.4	36	350.75	7.53	1.0	30	374.56	40.95	-0.9
47	328.89	1.17	-1.0	16	352.74	8.61	-0.9	22	376.53	47.25	0.4
46	330.88	1.40	-1.0	35	354.74	10.13	0	29	378.51	53.25	-0.5
45	332.86	1.66	-1.6	17	356.70	11.68	-0.5	24	380.49	60.51	-0.4
44	334.86	2.01	0	34	358.72	13.59	-0.4	28	382.47	68.84	-0.1
43	336.84	2.41	0.9	18	360.66	15.72	0	25	384.46	78.04	0
42	338.82	2.84	0.5	33	362.68	18.12	-0.4	27	386.43	88.21	0.1
41	340.80	3.36	0.6	19	364.63	20.93	0.1	26	388.40	101.0	1.6
40	342.80	3.98	1.0	32	366.62	23.94	-0.5				
39	344.80	4.70	1.2	20	368.59	27.50	-0.3				

<sup>a</sup>A medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025(p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.3.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para a *N*-metilbenzamida.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor;  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor;  $\star$ , ref. [14]; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 348.91 \text{ K}$ ,  $p = 6.45 \text{ Pa}$ ).

### 3.2.2.4. Capacidades caloríficas

O valor  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -27.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi estimado a partir da média dos valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}$  determinados para a benzamida,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -23.8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  e para a *N,N*-dimetilbenzamida,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -30.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida, obteve-se valor  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -(98.8 \pm 8.0) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para este composto.

### 3.1.2.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

**Tabela 3.9.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da *N*-metilbenzamida, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
324.9–348.7	336.82 <sup>d</sup>	30.48 ± 0.04	1.88	99.9 ± 0.2				
	348.91 <sup>f</sup>	27.99 ± 0.01	6.45	99.6 ± 0.2		0.9999	27.3 <sup>e</sup>	0.006
	298.15	38.52 ± 0.02	1.8·10 <sup>-2</sup>	101.0 ± 0.2	209.6 ± 0.7			
<i>Fase cristalina (literatura)<sup>g</sup></i>								
325.3–341.9	298.15	37.18 ± 0.02	3.1·10 <sup>-2</sup>	86.3 ± 0.4	164.8 ± 1.3	0.9998	27.3 <sup>e</sup>	0.009
<i>Fase líquida (método estático)<sup>h</sup></i>								
322.9–388.4	355.64 <sup>d</sup>	27.00 ± 0.01	10.83	79.2 ± 0.1				
	348.91 <sup>f</sup>	27.99 ± 0.01	6.45	79.9 ± 0.1		1.0000	(98.8 ± 8.0)	0.008
	298.15	35.92 ± 0.04	5.1·10 <sup>-2</sup>	84.9 ± 0.5	164.3 ± 1.7			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$  foram calculados através

da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados); definido como

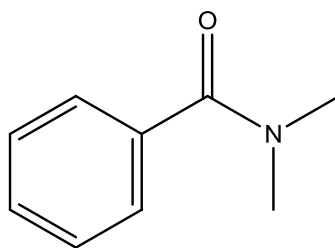
$s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação

de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>valores calculados a partir dos resultados de pressão de vapor apresentados na referência [14] utilizando o valor  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -27.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

<sup>h</sup>incluindo líquido sobreaquecido.

### 3.2.3. *N,N*-Dimetilbenzamida

$C_9H_{11}NO$   
(CAS: 611-74-5)



#### 3.2.3.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.10.** Origem, purificação e análise de pureza da *N,N*-dimetilbenzamida

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	02124BI	0.9980	Não realizada	0.9980	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.2.3.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.11.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da *N,N*-dimetilbenzamida

Ensaio	$T_{fus}$ (onset) / K	$\frac{\Delta_{cr}^l H_m^o(T_{fus})}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^l S_m^o(T_{fus})}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$	$T_{tr} / K$	$\frac{\Delta_{cr}^l H_m^o(T_{tr})}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^l H_m^o(298.15 K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
1	316.91	21.24				
2	316.97	21.18				
3	316.90	21.17				
4	316.84	21.18				
5	316.88	21.29				
Média	$316.9 \pm 0.1$	$21.2 \pm 0.1$				
Literatura	$315.9^a$ $312^b$					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{cr}^g H_m^o$ e $\Delta_f^g H_m^o$ apresentados na tabela 3.13; $T_{tr}$ , temperatura do ponto triplo				316.95	$17.8 \pm 0.3$	$16.3 \pm 0.3$

<sup>a</sup>Ref. [16]; <sup>b</sup>Ref. [17].

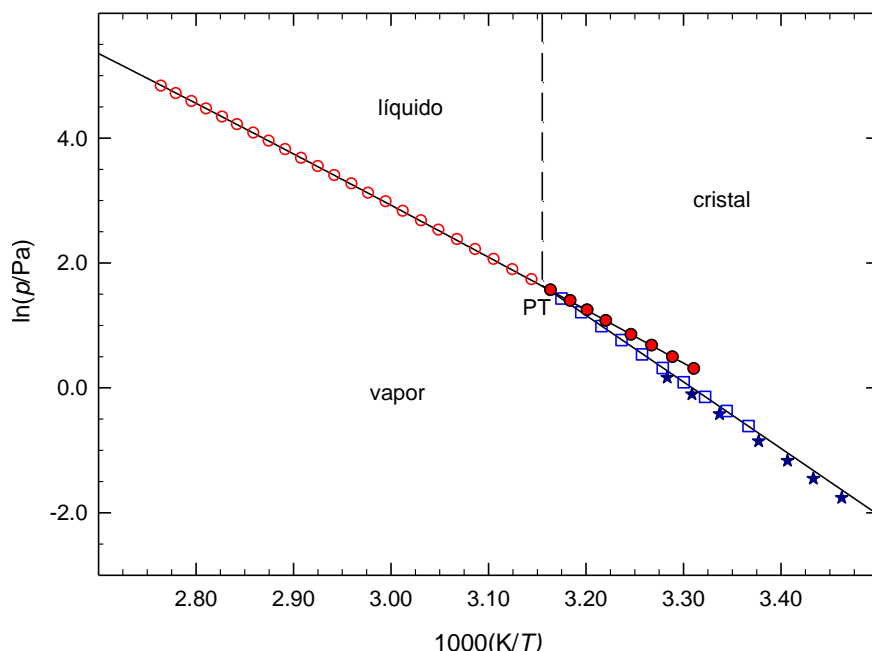


### 3.2.3.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.12.** Pressões de vapor da *N,N*-dimetilbenzamida determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i> <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
1	297.04	0.54	0.2	5	305.00	1.38	0.2	9	312.98	3.36	0.3
2	299.03	0.69	0.7	6	307.00	1.71	-1.1	10	314.98	4.18	0.6
3	301.02	0.86	-0.8	7	308.98	2.15	-0.4				
4	303.02	1.10	0.4	8	310.98	2.69	-0.1				
<i>Fase líquida</i>											
41	301.98	1.34	0.1	30	323.93	9.09	0.2	15	345.73	45.03	0.1
40	303.99	1.62	0.1	29	325.88	10.66	0.7	23	347.77	51.51	-0.2
39	305.97	1.95	0.2	28	327.91	12.39	-0.1	16	349.68	58.66	0.2
38	307.96	2.32	-0.6	11	329.85	14.39	0	22	351.75	66.97	0
37	310.43	2.89	-0.7	27	331.88	16.76	-0.1	17	353.64	75.71	0.1
36	312.30	3.43	-0.1	12	333.84	19.49	0.4	21	355.70	86.11	0
35	314.00	3.99	0.3	26	335.85	22.38	-0.6	18	357.62	97.22	0.2
34	316.00	4.72	-0.1	13	337.80	25.98	0.3	20	359.68	110.2	0
33	317.97	5.60	0.4	25	339.82	29.69	-0.8	19	361.66	124.4	0.2
32	319.95	6.58	0.1	14	341.77	34.32	0.1				
31	321.94	7.76	0.4	24	343.80	39.16	-0.8				

<sup>a</sup>A medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025(p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.4.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para a *N,N*-dimetilbenzamida. ○, eq. líquido-vapor; □, eq. cristal-vapor (método estático); ●, eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; ★, ref. [18]; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 316.95 \text{ K}$ ,  $p = 5.11 \text{ Pa}$ ).

### 3.2.3.4. Capacidades caloríficas

Utilizando o valor da capacidade calorífica da fase cristalina publicado na literatura,  $C_{p,m}^o(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) = 199.9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  [18], e recorrendo à equação 3.6, estimou-se o valor  $\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -30.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para a *N,N*-dimetilbenzamida.

O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -(113.4 \pm 4.2) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida.

### 3.2.3.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

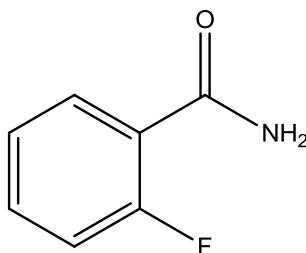
**Tabela 3.13.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da *N,N*-dimetilbenzamida, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$ K	$\theta$ K	$\Delta_{\text{cr,l}}^g G_m^o(\theta)$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$p(\theta)^a$ Pa	$\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^o(\theta)$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr,l}}^g S_m^o(\theta)^b$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr,l}}^g C_{p,m}^o$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$s^c$
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
297.0–315.0	306.01 <sup>d</sup>	28.19 ± 0.01	1.54	88.6 ± 0.3				
	316.95 <sup>f</sup>	26.04 ± 0.01	5.11	88.2 ± 0.3		0.9999	30.7 <sup>e</sup>	0.006
	298.15	29.74 ± 0.01	6.2·10 <sup>-1</sup>	88.8 ± 0.3	198.1 ± 1.0			
<i>Fase cristalina (literatura)<sup>g</sup></i>								
288.8–304.6	298.15	30.02 ± 0.01	5.5·10 <sup>-1</sup>	89.6 ± 0.3	199.8 ± 1.0	0.9999	30.7 <sup>e</sup>	0.006
<i>Fase líquida (método estático)<sup>h</sup></i>								
302.0–361.7	331.82 <sup>d</sup>	23.99 ± 0.01	16.73	68.7 ± 0.1				
	316.95 <sup>f</sup>	26.04 ± 0.01	5.11	70.4 ± 0.1		1.0000	(113.4 ± 4.2)	0.004
	298.15	28.73 ± 0.01	9.3·10 <sup>-1</sup>	72.5 ± 0.1	145.6 ± 3.4			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr,l}}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados); definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>valores calculados a partir dos resultados de pressão de vapor apresentados na referência [18] utilizando o valor  $\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -30.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; <sup>h</sup>incluindo líquido sobreaquecido.

### 3.2.4. *o*-Fluorobenzamida

$C_7H_6FNO$   
(CAS: 445-28-3)



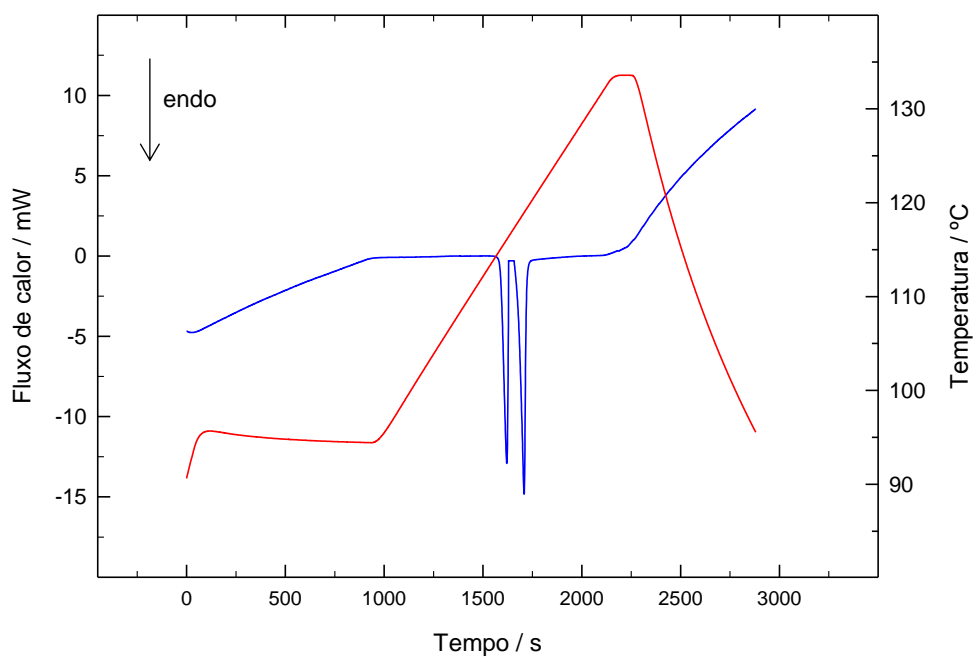
#### 3.2.4.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.14.** Origem, purificação e análise de pureza da *o*-fluorobenzamida

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	60306HM	0.98	sublimação	0.9978	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Fabricante; <sup>b</sup> fração mássica; <sup>c</sup> cromatografia gasosa

#### 3.2.4.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)



**Figura 3.5.** Representação gráfica do termograma obtido por DSC para a *o*-fluorobenzamida.

**Tabela 3.15.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da o-fluorobenzamida

Ensaio	$T_{\text{fus}} (\text{onset}) / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})^{\text{a}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	388.53	24.10				
2	388.52	23.75				
3	388.32	23.67				
4	388.49	23.61				
5	388.56	23.70				
Média	$388.5 \pm 0.2$	$23.8 \pm 0.4$	$61.3 \pm 1.0$			
Literatura	$391.15\text{--}393.15^{\text{b}}$					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ apresentados na tabela 3.19; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				387.22	$24.4 \pm 0.1$	$20.7 \pm 0.1$

<sup>a</sup>Resultados obtidos considerando a área do duplo pico do termograma apresentado na fig. 3.5.; <sup>b</sup>ref. [13]

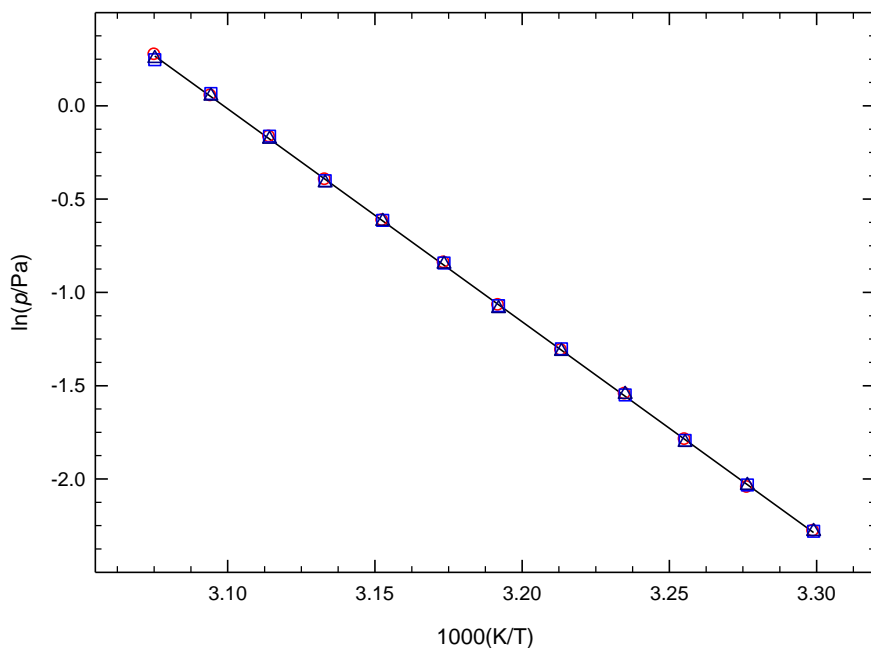
O termograma relativo à o-fluorobenzamida (figura 3.5) apresenta um duplo pico parecendo que, pela proximidade entre eles, ambos estarão associados a uma única transição de fase (fusão). Este comportamento pode ficar a dever-se a um fenómeno de *premelting*, em que a fusão se inicia pela superfície do cristal estendendo-se depois ao interior do composto [19]. Assim, os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$  apresentados na tabela 3.15 foram calculados tendo em conta a área do total dos dois picos. No entanto, não há suficiente evidência de que se trate apenas de fusão, podendo esta ser antecedida por um rearranjo cristalino que explicaria o primeiro pico observado.

### 3.2.4.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.16.** Pressões de vapor de sublimação da o-fluorobenzamida determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

$T/\text{K}$	$t/\text{s}$	orifícios	$m/\text{mg}$			$p/\text{Pa}$			
			$m_{\text{p}}$	$m_{\text{m}}$	$m_{\text{g}}$	$p_{\text{p}}$	$p_{\text{m}}$	$p_{\text{g}}$	$p_{\text{média}}$
303.12	21614	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	3.25	5.02	7.14	0.102	0.102	0.102	0.102
305.21	21614	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	4.15	6.49	9.33	0.129	0.131	0.131	0.130
307.19	21614	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	5.22	8.3	11.76	0.167	0.166	0.165	0.166
309.12	14903	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	4.624	7.12	10.17	0.213	0.212	0.213	0.213
311.20	14903	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	5.91	9.2	13.06	0.270	0.272	0.268	0.270
313.29	14903	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	7.32	11.67	16.46	0.343	0.342	0.338	0.341
315.11	14525	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	9.03	13.89	19.72	0.431	0.429	0.428	0.429
317.20	14525	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	11.43	17.67	25.3	0.540	0.541	0.538	0.540
319.18	14525	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	13.85	22.03	31.18	0.672	0.669	0.662	0.668
321.11	10916	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	13.2	20.41	28.67	0.846	0.847	0.836	0.843
323.18	10916	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	16.62	25.98	36.86	1.054	1.068	1.054	1.059
325.18	10916	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	20.15	31.38	45.21	1.313	1.281	1.290	1.273

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ ,  $u(p) = \pm 0.01 \text{ Pa}$ . Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.

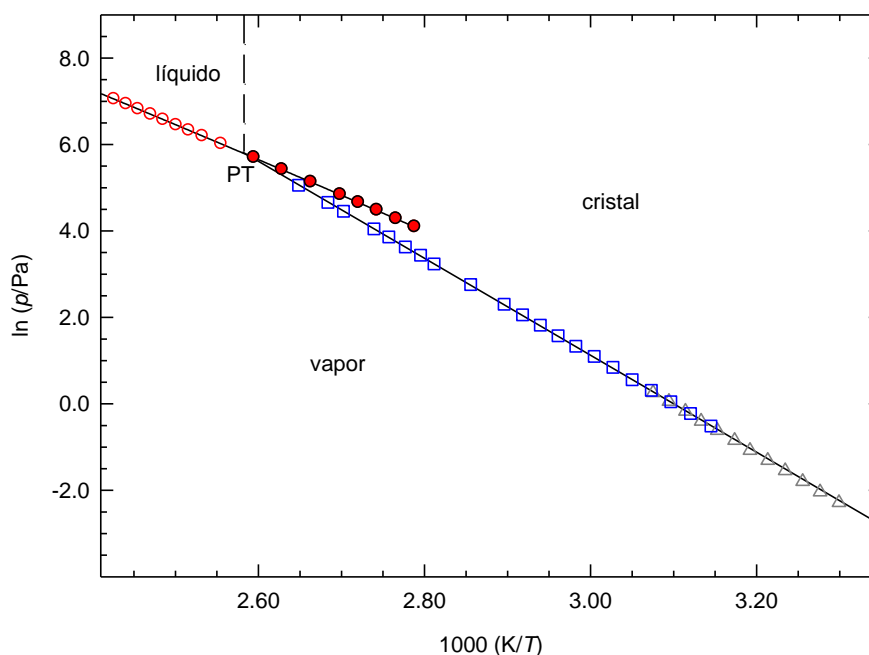


**Figura 3.6.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a o-fluorobenzamida.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\Delta$ , orifícios grandes.

**Tabela 3.17.** Pressões de vapor da o-fluorobenzamida determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p	Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p	Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
20	317.98	0.60	-1.5	13	335.32	3.80	0.1	1	357.75	31.16	1.2
19	320.48	0.80	-0.4	12	337.75	4.84	0.2	6	360.13	37.77	-0.1
18	322.94	1.05	0.0	11	340.21	6.17	0.4	2	362.71	47.53	0.8
17	325.41	1.37	0.1	10	342.70	7.85	0.6	5	365.10	57.35	-0.5
16	327.86	1.75	-1.2	9	345.32	10.02	0.2	4	370.04	85.97	-0.7
15	330.38	2.33	1.2	8	350.20	15.81	0.7	3	372.63	105.8	-0.8
<i>Fase líquida</i>											
14	332.86	3.00	1.2	7	355.69	25.44	-1.0	21	377.60	157.2	-0.4
34	358.65	59.79	-0.3	28	380.43	225.0	0.2	23	402.34	712.4	-0.5
33	361.55	72.25	0.0	27	385.38	297.2	0.4	35	404.79	806.4	-0.1
32	364.59	88.14	0.7	26	391.35	408.1	0.0	36	407.26	911.5	0.2
31	367.55	104.8	-0.4	25	394.82	489.2	0.0	37	409.66	1024	0.4
30	370.55	126.0	-0.2	22	397.41	557.2	-0.3	38	412.16	1147	0.0
29	375.47	168.8	-0.1	24	399.81	630.2	-0.1				

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 20, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Nos ensaios de 27 a 56, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 2, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.1 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01$  K. <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.7.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para a *o*-fluorobenzamida.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor (método estático);  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor;  $\triangle$ , eq. cristal-vapor (método efusão – valores médios); PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 387.22$  K,  $p = 327.5$  Pa).

#### 3.2.4.4. Capacidades caloríficas

A partir do valor da capacidade calorífica da fase cristalina publicada na literatura para a benzamida,  $C_{p,m}^o(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) = 153.8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  [9], estimou-se a alteração devida à substituição de um hidrogénio benzénico por um átomo de flúor, utilizando valores propostos por Domalski e Hearing [3]. O valor estimado,  $C_{p,m}^o(\text{cr}) = 165.8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , foi inserido na equação 3.6, obtendo-se o valor  $\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -25.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para este composto. Os valores da contribuição dos grupos utilizados nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.18:

**Tabela 3.18.** Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina

Grupo	$C_{p,m}^o(\text{cristal}) / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_\text{B}-(\text{H})\text{C}_{\text{B}2}$	20.13
$\text{C}_\text{B}-(\text{F})\text{C}_{\text{B}2}$	32.15

O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -(67.8 \pm 8.2)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida.

### 3.2.4.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

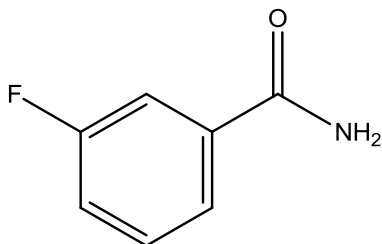
**Tabela 3.19.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da o-fluorobenzamida, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método de efusão)</i>								
303.1–325.2	314.15 <sup>d</sup>	32.60 ± 0.01	3.8·10 <sup>-1</sup>	95.0 ± 0.3				
	298.15	35.78 ± 0.01	5.4·10 <sup>-2</sup>	95.4 ± 0.3	200.0 ± 1.0	0.9999	25.6 <sup>e</sup>	0.008
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
318.0–377.6	347.79 <sup>d</sup>	25.97 ± 0.05	12.58	93.0 ± 0.1				
	387.22 <sup>f</sup>	18.42 ± 0.01	327.5	92.0 ± 0.1		1.0000	25.6 <sup>e</sup>	0.008
	298.15	35.63 ± 0.01	5.7·10 <sup>-2</sup>	94.3 ± 0.1	196.8 ± 0.3			
<i>Fase líquida (método estático)<sup>g</sup></i>								
358.6–412.2	385.40 <sup>d</sup>	18.66 ± 0.02	295.8	67.7 ± 0.1				
	387.22 <sup>f</sup>	18.42 ± 0.01	327.5	67.6 ± 0.1		1.0000	(67.8 ± 8.2)	0.003
	298.15	30.49 ± 0.01	4.6·10 <sup>-1</sup>	73.6 ± 0.1	144.6 ± 0.3			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados); definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>incluindo líquido sobreaquecido.

### 3.2.5. *m*-Fluorobenzamida

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>FNO  
(CAS: 445-37-8)



### 3.2.5.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.20.** Origem, purificação e análise de pureza da *m*-fluorobenzamida

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	08303EH	0.99	Não realizada	0.9981	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

### 3.2.5.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.21.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da *m*-fluorobenzamida

Ensaio	$T_{\text{fus}}(\text{onset}) / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{tr}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	401.58	24.53				
2	401.59	24.44				
3	401.58	24.67				
4	401.59	24.57				
5	401.59	24.71				
Média	$401.58 \pm 0.01$	$24.6 \pm 0.2$				
Literatura	$402.15\text{--}405.15^{\text{a}}$					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ e $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ apresentados na tabela 3.24; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				404.35	$26.0 \pm 0.2$	$21.5 \pm 0.2$

<sup>a</sup>Ref. [13].

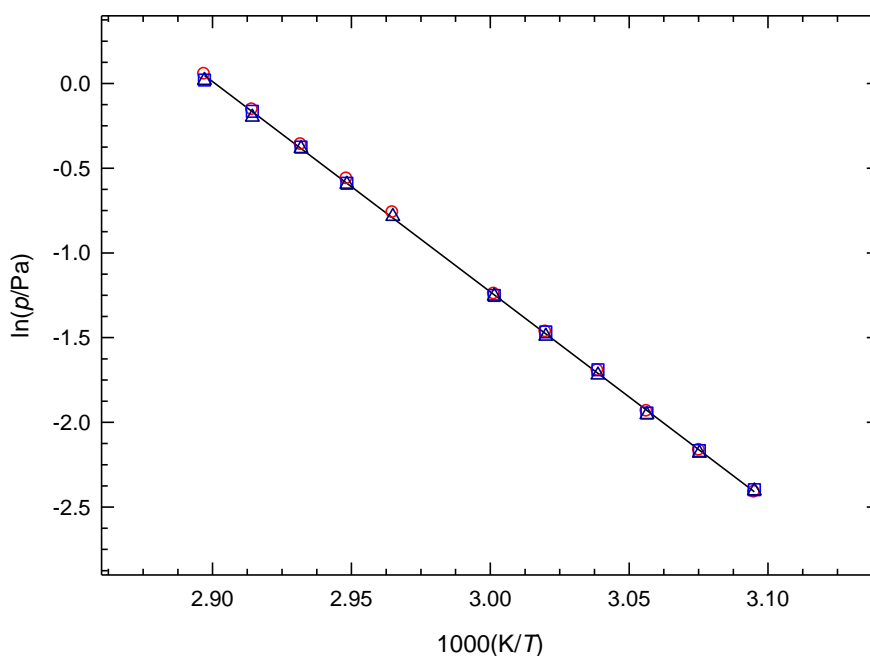


### 3.2.5.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.22.** Pressões de vapor de sublimação da *m*-fluorobenzamida determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

<i>T</i> /K	<i>t</i> /s	orifícios	<i>m</i> /mg			<i>p</i> /Pa			
			<i>m</i> <sub>p</sub>	<i>m</i> <sub>m</sub>	<i>m</i> <sub>g</sub>	<i>p</i> <sub>p</sub>	<i>p</i> <sub>m</sub>	<i>p</i> <sub>g</sub>	<i>p</i> <sub>média</sub>
323.10	25499	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	3.26	5.1	7.21	0.090	0.091	0.090	0.090
325.17	25499	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	4.21	6.49	9.2	0.115	0.115	0.113	0.114
327.18	25499	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	5.16	8.16	11.57	0.144	0.143	0.142	0.143
329.08	20281	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	5.26	8.16	11.27	0.184	0.185	0.179	0.183
331.13	20281	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	6.67	10.3	14.46	0.230	0.231	0.225	0.229
333.18	20281	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	8.12	12.87	18.35	0.288	0.286	0.285	0.286
337.28	15119	A <sub>2</sub> -C <sub>8</sub>	9.97	--	21.64	0.466	--	0.456	0.461
339.17	15119	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	11.84	18.44	26.23	0.569	0.555	0.552	0.559
341.08	10957	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	10.59	16.11	22.74	0.696	0.687	0.681	0.688
343.13	10957	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	13.15	20.11	27.95	0.856	0.849	0.820	0.842
345.18	10957	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	15.78	24.37	34.8	1.055	1.021	1.019	1.032

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01$  K,  $u(p) = \pm 0.01$  Pa. Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.

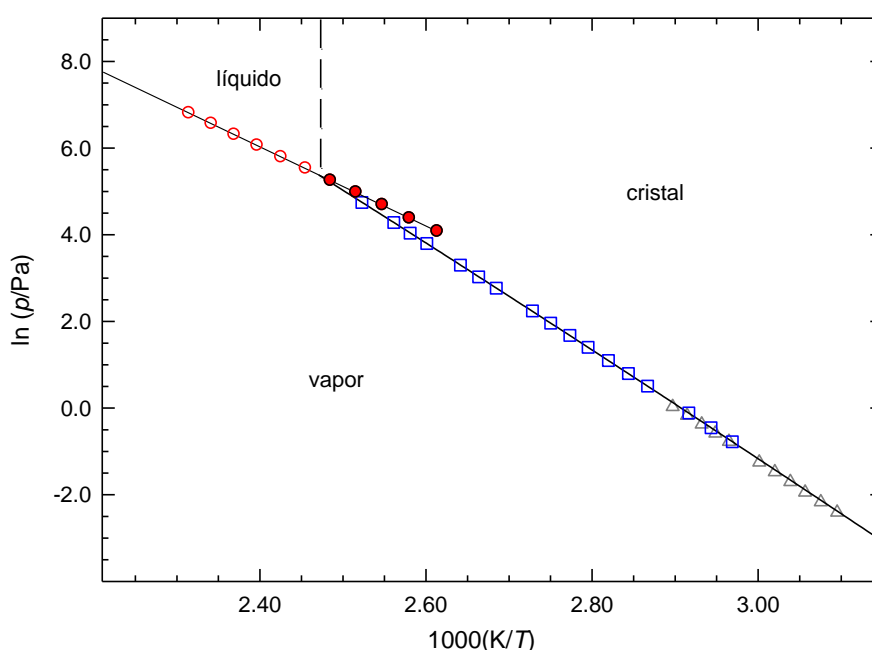


**Figura 3.8.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a *m*-fluorobenzamida. ○, orifícios pequenos; □, orifícios médios; △, orifícios grandes.

**Tabela 3.23.** Pressões de vapor da *m*-fluorobenzamida determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p	Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p	Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
16	336.83	0.46	-1.1	13	354.65	3.00	0.8	8	375.47	20.67	0.2
15	339.76	0.63	-1.6	18	357.76	4.07	0.9	3	378.58	27.12	0.2
1	342.87	0.89	-0.3	12	360.59	5.35	0.6	4	384.49	44.71	-0.9
17	345.87	1.20	0.1	11	363.62	7.10	1.5	7	387.47	56.59	-0.3
2	348.82	1.66	0.4	10	366.55	9.41	0.2	5	390.45	72.58	-1.6
14	351.66	2.22	0.7	9	372.50	15.92	0.1	6	396.38	114.8	0.2
<i>Fase líquida</i>											
29	382.58	58.70	0,6	25	402.37	189.5	-1.0	23	422.04	547.2	-0,1
28	387.53	79.55	-0,1	19	407.27	251.4	-0.1	21	427.02	703.9	0,3
27	392.49	108.0	0,3	24	412.23	326.4	-0.8	22	432.00	900.6	0,8
26	397.43	144.4	0,2	20	417.16	426.2	-0.1				

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 18, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Nos ensaios de 19 a 29, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 2, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.1 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.9.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para a *m*-fluorobenzamida.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor (método estático);  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor;  $\triangle$ , eq. cristal-vapor (método efusão-valores médios); PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 404.35 \text{ K}$ ;  $p = 214.4 \text{ Pa}$ ).

### 3.2.5.4. Capacidades caloríficas

Foi estimado o valor  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -25.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , analogamente ao valor que se estimou para a *orto*-fluorobenzamida.

A diferença da capacidade calorífica entre as fases gasosa e líquida obtida pelo ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida da *m*-fluorobenzamida não foi consistente, pelo que se utilizou também o valor  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -(67.8 \pm 8.2) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  determinado para a *orto*-fluorobenzamida.

### 3.2.5.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

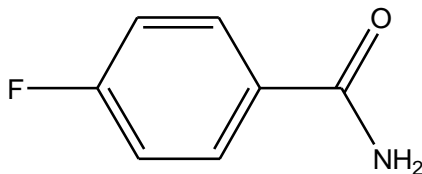
**Tabela 3.24.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da *m*-fluorobenzamida, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$p(\theta)^{\text{a}}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^{\text{b}}$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\text{o}}$	$s^{\text{c}}$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método de efusão)</i>								
323.1–345.2	334.14 <sup>d</sup>	35.15 ± 0.01	3.2·10 <sup>-1</sup>	103.1 ± 0.4				
	298.15	42.52 ± 0.05	3.6·10 <sup>-3</sup>	104.1 ± 0.4	206.5 ± 1.4	0.9998	25.6 <sup>e</sup>	0.012
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
336.8–396.4	366.60 <sup>d</sup>	28.29 ± 0.01	9.32	102.9 ± 0.1				
	404.35 <sup>f</sup>	20.66 ± 0.02	214.4	102.0 ± 0.1		1.0000	25.6 <sup>e</sup>	0.009
	298.15	42.41 ± 0.02	3.7·10 <sup>-3</sup>	104.7 ± 0.1	208.9 ± 0.3			
<i>Fase líquida (método estático)<sup>g</sup></i>								
382.6–432.0	407.29 <sup>d</sup>	20.26 ± 0.01	252.2	75.8 ± 0.2				
	404.35 <sup>f</sup>	20.66 ± 0.01	214.4	76.0 ± 0.2		1.0000	(67.8 ± 8.2)	0.006
	298.15	36.24 ± 0.04	4.5·10 <sup>-2</sup>	83.2 ± 0.2	157.5 ± 0.7			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados); definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke- Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>incluindo líquido sobrearrefecido.

### 3.2.6. *p*-Fluorobenzamida

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>FNO  
(CAS: 824-75-9)



#### 3.2.6.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.25.** Origem, purificação e análise de pureza da *p*-fluorobenzamida

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	10136627	0.9960	sublimação	0.9985	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.2.6.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.26.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da *p*-fluorobenzamida

Ensaio	$T_{\text{fus}}(\text{onset}) / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{tr}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})$
1	429.20	24.96				
2	429.17	24.86				
3	429.22	24.96				
4	429.22	24.97				
5	429.18	24.94				
Média	$429.2 \pm 0.1$	$24.9 \pm 0.1$	$58.0 \pm 0.2$			
Literatura	$427.15\text{--}430.15^{\text{a}}$					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ e $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ apresentados na tabela 3.28; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				428.41	$25.0 \pm 0.1$	$19.5 \pm 0.1$

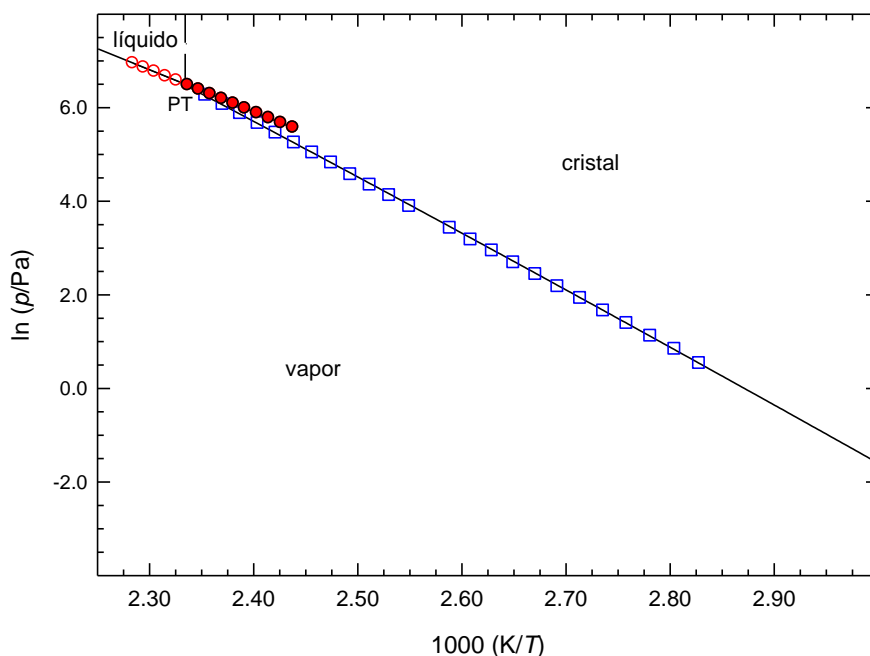
<sup>a</sup>Ref. [13].

### 3.2.6.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.27.** Pressões de vapor da *p*-fluorobenzamida determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i> <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
1	344.79	0.70	-1.5	15	371.58	9.00	-0.7	11	401.25	98.54	-1.9
19	347.76	0.97	0.9	6	374.54	11.67	-0.5	20	404.24	126.6	1.0
2	350.74	1.30	0.4	14	377.53	15.00	-1.0	27	407.22	156.8	0.6
18	353.73	1.74	0.1	7	380.48	19.34	-0.5	21	410.16	194.4	0.9
3	356.70	2.36	1.9	13	383.47	24.45	-1.8	26	413.14	239.6	0.7
17	359.68	3.13	1.9	8	386.43	31.34	-1.2	22	416.10	294.8	0.8
4	362.66	4.10	1.1	9	392.35	49.95	-1.7	25	419.06	363.7	1.4
16	365.63	5.35	0.5	12	395.33	62.99	-1.7	23	422.01	441.9	0.9
5	368.61	6.99	0.4	10	398.28	78.72	-2.0	24	424.99	538.0	0.7
<i>Fase líquida</i>											
42	410.20	262.9	0.4	37	420.05	439.8	0.1	32	429.92	719.0	0.1
41	412.16	290.2	-0.2	36	422.03	486.2	0.0	28	431.89	787.9	-0.2
40	414.13	322.2	-0.3	35	424.02	538.2	0.2	31	433.87	870.8	0.4
39	416.11	358.4	0.0	34	426.00	593.0	0.1	29	435.84	950.8	-0.1
38	418.11	396.3	-0.4	33	427.93	652.4	0.1	30	437.82	1040	-0.3

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 20, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Nos ensaios de 20 a 42, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 2, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.1 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{cal}}$ .



**Figura 3.10.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para a *p*-fluorobenzamida. ○, eq. líquido-vapor; □, eq. cristal-vapor; ●, eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 428.41 \text{ K}$ ,  $p = 668.2 \text{ Pa}$ ).

### 3.2.6.4. Capacidades caloríficas

Foram estimados os valores  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -25.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -(67.8 \pm 8.2) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , analogamente aos valores estimados para os outros isómeros da fluorobenzamida.

### 3.2.6.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

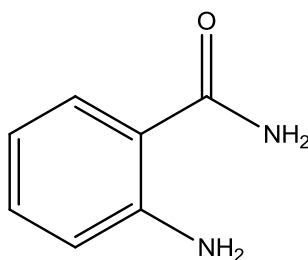
**Tabela 3.28.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da *p*-fluorobenzamida, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
344.8–425.0	384.89 <sup>d</sup>	26.18 ± 0.01	28.00	100.5 ± 0.1				
	428.41 <sup>f</sup>	17.84 ± 0.02	668.2	99.4 ± 0.1		1.0000	25.6 <sup>e</sup>	0.012
	298.15	43.21 ± 0.03	2.7·10 <sup>-3</sup>	102.8 ± 0.1	199.9 ± 0.4			
<i>Fase líquida (método estático)<sup>g</sup></i>								
410.2–437.8	424.01 <sup>d</sup>	18.43 ± 0.01	536.6	74.7 ± 0.1				
	428.41 <sup>f</sup>	17.84 ± 0.01	668.2	74.4 ± 0.1		1.0000	(67.8 ± 8.2)	0.002
	298.15	36.55 ± 0.03	4.0·10 <sup>-2</sup>	83.3 ± 0.1	156.8 ± 0.4			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados); definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>incluindo líquido sobrearrefecido.

### 3.2.7. *o*-Aminobenzamida

C7H8N2O  
(CAS: 88-68-6)



### 3.2.7.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.29.** Origem, purificação e análise de pureza da *o*-aminobenzamida

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	S11749-488	0.9990	sublimação	0.9996	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

### 3.2.7.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.30.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da *o*-aminobenzamida

Ensaio	$T_{\text{fus}}$ (onset)	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$
	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
1	384.35	20.90	
2	384.47	20.87	
3	384.39	20.99	
4	384.46	20.89	
Média	384.4 ± 0.2	20.9 ± 0.2	54.4 ± 0.5
Resultado da literatura	384–386 <sup>a</sup>		

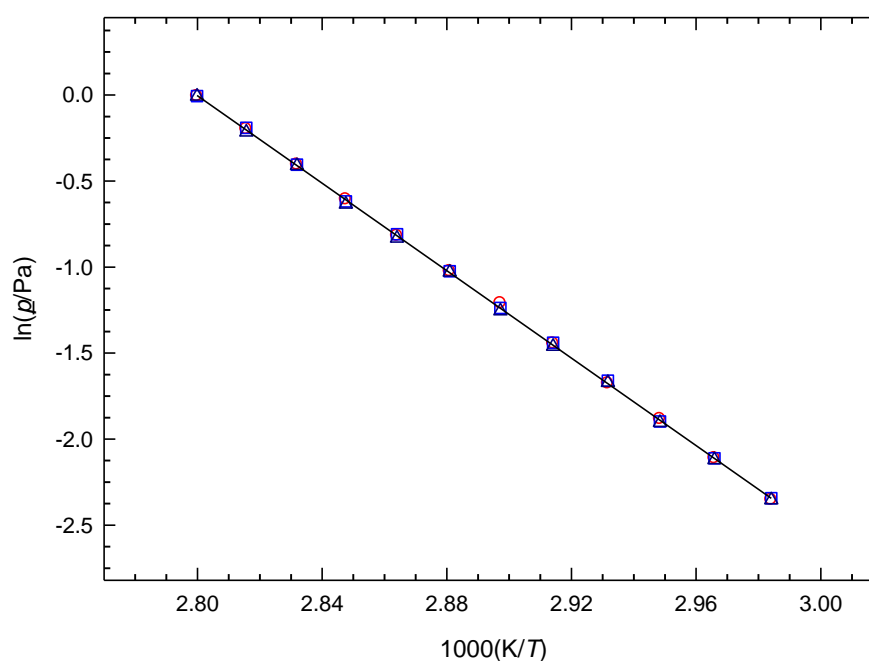
<sup>a</sup>Ref. [13].

### 3.2.7.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.31.** Pressões de vapor de sublimação da *o*-aminobenzamida determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

T/K	t/s	orifícios	m/mg			p/Pa			
			$m_p$	$m_m$	$m_g$	$p_p$	$p_m$	$p_g$	$p_{\text{média}}$
335.11	25269	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	3.34	5.16	7.29	0.095	0.096	0.095	0.095
337.17	25269	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	4.28	6.58	9.41	0.121	0.121	0.120	0.121
339.17	252691	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	5.22	8.24	11.7	0.152	0.150	0.149	0.150
341.10	21631	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	5.55	8.7	12.24	0.187	0.190	0.188	0.188
343.16	21631	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	7.09	10.96	15.45	0.236	0.237	0.232	0.235
345.16	21631	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	8.7	13.51	19.03	0.298	0.290	0.285	0.291
347.11	18238	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	8.91	13.76	19.45	0.359	0.359	0.357	0.358
349.16	18238	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	11.06	17.2	24.21	0.441	0.445	0.435	0.440
351.17	18238	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	13.31	21.02	29.56	0.545	0.539	0.530	0.538
353.12	15132	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	13.62	21.01	29.73	0.667	0.667	0.663	0.666
355.16	15132	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	16.91	26.28	36.89	0.820	0.826	0.806	0.817
357.16	15132	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	19.94	31.87	45.54	0.993	0.994	0.993	0.993

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01$  K,  $u(p) = \pm 0.01$  Pa. Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.



**Figura 3.11.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a *o*-aminobenzamida. ○, orifícios pequenos; □, orifícios médios; △, orifícios grandes.



### 3.2.7.4. Capacidades caloríficas

O resultado  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -24.4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido inserindo na equação 3.7 o valor  $C_{\text{p,m}}^{\text{o}}(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = 133.52 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , calculado computacionalmente por outro investigador [1], através do método RHF/6-31G(d)//RHF/6-31G(d).

### 3.2.7.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

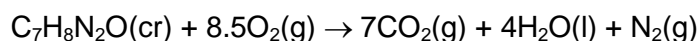
**Tabela 3.32.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da o-aminobenzamida, na fase cristalina

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$p(\theta)^{\text{a}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^{\text{b}}$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\text{o}}$	$s^{\text{c}}$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método de efusão)</i>								
335.1–357.2	346.14 <sup>d</sup>	$36.40 \pm 0.01$	$3.2 \cdot 10^{-1}$	$105.7 \pm 0.3$		0.9999	25.4 <sup>e</sup>	0.006
	298.15	$46.09 \pm 0.03$	$8.4 \cdot 10^{-4}$	$106.9 \pm 0.3$	$204.0 \pm 1.0$			

<sup>a</sup>os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados); definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado.

### 3.2.7.6. Energia mássica de combustão padrão

#### Reação de combustão



**Tabela 3.33.** Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$  MPa), da *o*-aminobenzamida, a  $T = 298.15$  K

Experiência nº	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{total})/\text{g}$		1.24846	1.63891	1.40315	1.43525	1.57540
$m(\text{composto})/\text{g}$	0.67743	0.54928	0.72225	0.61814	0.63227	0.69421
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0.00335	0.00347	0.00291	0.00278	0.00286	0.00286
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	1.14977	0.93322	1.22518	1.04875	1.07316	1.17828
$\partial/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	15.62	15.38	15.77	15.78	15.56	15.66
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	0	-0.1	0	-0.1	0.1	-0.1
$-\Delta U(\text{PBI})/\text{J}$	18407.69	14939.97	19615.43	16790.03	17181.55	18863.86
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	51.66	39.91	48.13	42.13	44.41	51.6
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	1.19	1.13	1.01	1.15	1.11	1.04
$\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	54.4	56.35	47.26	45.15	46.45	46.45
$\Delta U_2/\text{J}$	13.37	10.73	14.38	12.15	12.46	13.73
$-\Delta_c U^0/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	26996.53	27004.41	27006.80	27001.33	27010.98	27012.11
% $\text{CO}_2$		99.947	100.020	100.069	99.981	99.983
$\langle \Delta_c U^0 \rangle = -(27005.4 \pm 2.4) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$						
$\langle \% \text{CO}_2 \rangle = 100.00 \pm 0.02$						

### 3.2.7.7. Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa

**Tabela 3.34.** Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases cristalina e gasosa da *o*-aminobenzamida, a  $T = 298.15$  K

$-\Delta_c U_m^0$	$-\Delta_c H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{cr})$	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{g})$
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$3676.8 \pm 1.2$	$3678.0 \pm 1.2$	$219.9 \pm 1.5$	$106.9 \pm 0.2$	$113.0 \pm 1.5$

### 3.2.7.8. Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa

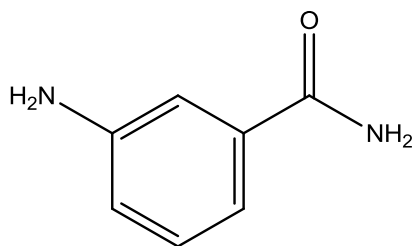
**Tabela 3.35.** Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases gasosa e cristalina da *o*-aminobenzamida, a  $T = 298.15$  K

Fase	$S_m^0$	$\Delta_{\text{cr}}^g S_m^0$	$-\Delta_f S_m^0$	$\Delta_f G_m^0$	$\Delta_{\text{cr}}^g G_m^0$
	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
gasosa	$369.2^a$	$204.0 \pm 0.8$	487.9	$32.5 \pm 1.5$	$46.1 \pm 2.2^b$
cristalina	$165.2 \pm 0.8$		$691.9 \pm 0.8$	$-(13.6 \pm 1.6)$	

<sup>a</sup>Calculado computacionalmente através do método RHF/6-31G(d)//RHF/6-31G(d); <sup>b</sup>calculado a partir de  $\Delta_f G_m^0(\text{g}) - \Delta_f G_m^0(\text{cr})$ .

### 3.2.8. *m*-Aminobenzamida

$C_7H_8N_2O$   
(CAS: 3544-24-9)



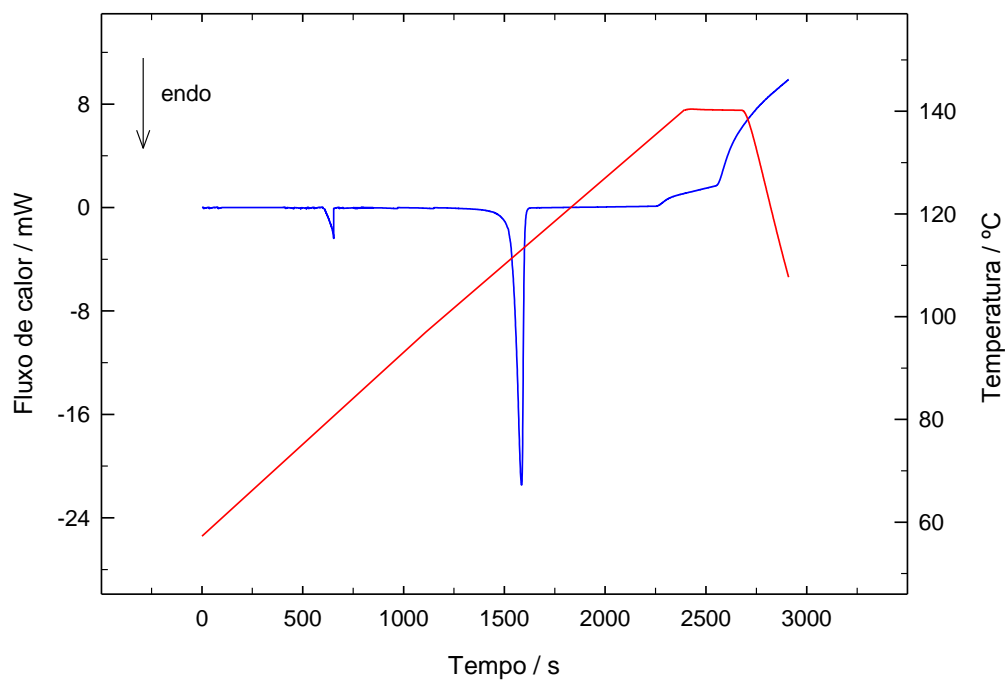
#### 3.2.8.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.36.** Origem, purificação e análise de pureza da *m*-aminobenzamida

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Alfa Aesar	10142469	0.98	sublimação	0.9993	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.2.8.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)



**Figura 3.12.** Representação gráfica do termograma obtido por DSC para a *m*-aminobenzamida.

**Tabela 3.37.** Temperatura, entalpia e entropia molares de transição da *m*-aminobenzamida

Ensaio	$T_{\text{fus}}(\text{onset})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$	$T_{\text{cr-cr}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{cr}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{cr-cr}})$
	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	K	kJ·mol <sup>-1</sup>
1	387.48	20.31		352.34	3.39
2	387.39	20.47		352.45	3.27
3	387.52	20.20		352.47	3.38
4	387.61	20.39		352.38	3.23
Média	387.5 ± 0.3	20.3 ± 0.4	52.4 ± 1.0	352.4 ± 0.2	3.3 ± 0.2
Res. Lit.	388.2–389.2 <sup>a</sup>				

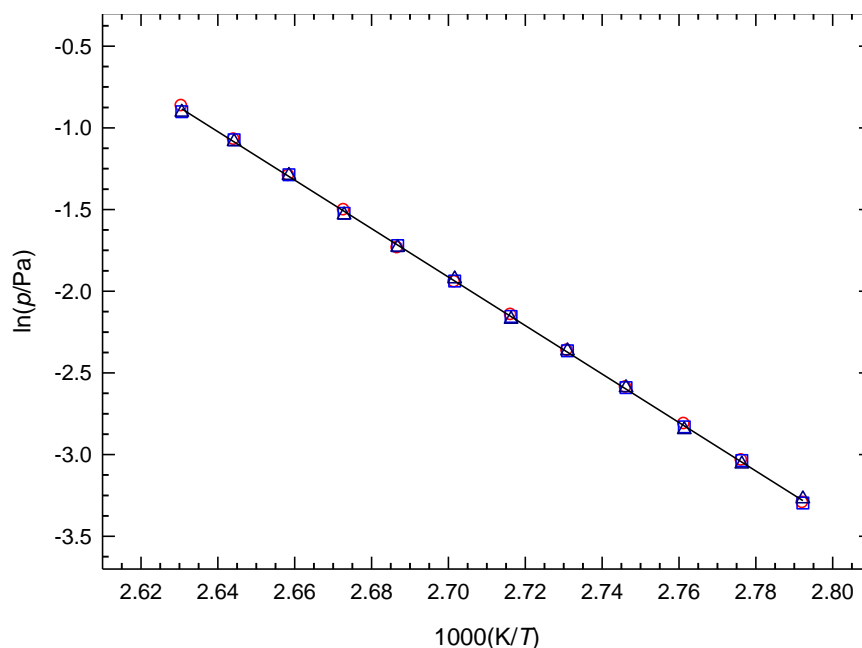
<sup>a</sup>Ref. [20].

### 3.2.8.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.38.** Pressões de vapor de sublimação da *m*-aminobenzamida determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

$T/\text{K}$	$t/\text{s}$	orifícios	$m/\text{mg}$			$p/\text{Pa}$			
			$m_{\text{p}}$	$m_{\text{m}}$	$m_{\text{g}}$	$p_{\text{p}}$	$p_{\text{m}}$	$p_{\text{g}}$	$p_{\text{média}}$
358.14	27259	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	1.36	2.11	3.01	0.037	0.037	0.038	0.037
360.19	27259	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	1.76	2.70	3.84	0.048	0.048	0.047	0.048
362.14	27259	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	2.18	3.36	4.77	0.060	0.059	0.058	0.059
364.14	21698	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	2.16	3.32	4.73	0.075	0.075	0.075	0.075
366.17	21698	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	2.74	4.2	6.06	0.094	0.094	0.094	0.094
368.15	21698	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	3.36	5.23	7.36	0.117	0.116	0.114	0.116
370.15	19641	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	3.7	5.75	8.32	0.143	0.144	0.146	0.144
372.19	19641	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	4.6	7.23	10.28	0.176	0.179	0.177	0.177
374.13	19641	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	5.71	8.88	12.56	0.222	0.218	0.216	0.219
376.15	14478	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	5.18	8.06	11.43	0.274	0.276	0.275	0.275
378.18	14478	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	6.54	10.09	14.35	0.342	0.342	0.338	0.341
380.14	14478	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	7.91	12.07	17.22	0.420	0.406	0.405	0.410

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01$  K,  $u(p) = \pm 0.01$  Pa. Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.



**Figura 3.13.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a *m*-aminobenzamida. ○, orifícios pequenos; □, orifícios médios; △, orifícios grandes.

### 3.2.8.4. Capacidades caloríficas

O valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -24.8\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido inserindo na equação 3.7 o valor  $C_{p,m}^o(\text{g}, 298.15\text{ K}) = 135.68\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , calculado computacionalmente por outro investigador [1], através do método RHF/6-31G(d)//RHF/6-31G(d).

### 3.2.8.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

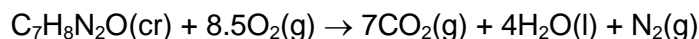
**Tabela 3.39.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da *m*-aminobenzamida, na fase cristalina

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}\text{G}_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$p(\theta)^{\text{a}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}\text{H}_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}\text{S}_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^{\text{b}}$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}\text{C}_{\rho,\text{m}}^{\text{o}}$	$s^{\text{c}}$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
Fase cristalina I (método de efusão)								
358.1–380.1	369.14 <sup>d</sup>	41.62 ± 0.01	1.3·10 <sup>-1</sup>	123.4 ± 0.4		0.9999	24.8 <sup>e</sup>	0.008
	298.15 <sup>f</sup>	57.52 ± 0.07	8.4·10 <sup>-6</sup>	125.1 ± 0.4	226.7 ± 1.4			
Fase cristalina II (método de efusão)								
	298.15	57.78 ± 0.07	7.5·10 <sup>-6</sup>	128.4 ± 0.4	236.9 ± 1.6			

<sup>a</sup>os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados); definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>resultados virtuais para a fase cristalina crl, termodinamicamente mais estável a temperaturas superiores a 352.4 ( $T_{cr-cr}$ ).

### 3.2.8.6. Energia mássica de combustão padrão

#### Reação de Combustão



**Tabela 3.40.** Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$  MPa), da *m*-aminobenzamida, a  $T = 298.15$  K

Experiência nº	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{total})/\text{g}$	1.17097	1.60862	1.35011	1.34901		
$m(\text{composto})/\text{g}$	0.51465	0.70887	0.59403	0.59400	0.53853	0.64874
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0.00401	0.00290	0.00372	0.00308	0.00324	0.00346
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	0.87348	1.19919	1.00667	1.00586	0.91260	1.09875
$a_t/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	15.57	16.04	15.52	15.53	15.64	15.92
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	-0.2	0.1	0.1	0.1	0	0.1
$-\Delta U(\text{PBI})/\text{J}$	13983.37	19200.06	16116.92	16103.89	14610.55	17591.82
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	34.27	40.28	38.48	36.97	34.27	36.06
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	1.07	1.08	1.11	1.18	1.03	0.97
$\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	65.12	47.1	60.41	50.02	52.62	56.19
$\Delta U_{\text{z}}/\text{J}$	10.04	14.16	11.68	11.69	10.53	12.89
$-\Delta_c U^0/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	26958.01	26942.20	26945.36	26944.80	26949.53	26954.84
% $\text{CO}_2$	99.976	100.024	100.051	99.992		
$\langle \Delta_c U^0 \rangle = -26949.1 \pm 2.5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$						
$\langle \% \text{CO}_2 \rangle = 100.01 \pm 0.02$						

### 3.2.8.7. Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa

**Tabela 3.41.** Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa) das fases cristalina e gasosa da *m*-aminobenzamida, a  $T = 298.15$  K

$-\Delta_c U_m^0$	$-\Delta_c H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{cr})$	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{g})$
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$3669.2 \pm 1.2$	$3670.4 \pm 1.2$	$227.5 \pm 1.5$	$128.4 \pm 0.4^a$	$99.1 \pm 1.6$

<sup>a</sup>Resultado relativo à fase termodinamicamente estável, crII, a  $T = 298.15$  K, calculado adicionando ao valor  $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0 = (125.3 \pm 0.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , apresentado na tabela 3.39, o valor  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{cr}} H_m^0(T_{\text{cr-cr}}) = (3.3 \pm 0.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , referido na tabela 3.37.

### 3.2.8.8. Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa

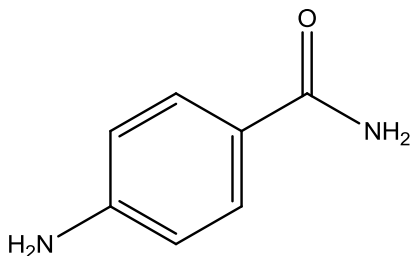
**Tabela 3.42.** Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases gasosa e cristalina, da *m*-aminobenzamida, a  $T = 298.15$  K

Fase	$S_m^0$	$\Delta_{cr}^g S_m^0$	$-\Delta_f S_m^0$	$\Delta_f G_m^0$	$\Delta_{cr}^g G_m^0$
	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>
gasosa	376.4 <sup>a</sup>	236.9 ± 1.4 <sup>b</sup>	480.7	44.2 ± 1.6	57.8 ± 2.3 <sup>c</sup>
cristalina	139.5 ± 1.4		717.6 ± 1.4	-(13.6 ± 1.7)	

<sup>a</sup>Calculado computacionalmente através do método RHF/6-31G(d)//RHF/6-31G(d); <sup>b</sup>resultado relativo à fase termodinamicamente estável, crII, a  $T = 298.15$  K; <sup>c</sup>calculado a partir de  $\Delta_f G_m^0(g) - \Delta_f G_m^0(cr)$ .

### 3.2.9. *p*-Aminobenzamida

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O  
(CAS: 2835-68-9)



#### 3.2.9.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.43.** Origem, purificação e análise de pureza da *p*-aminobenzamida

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	00708PG	0.9960	sublimação	0.9990	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

### 3.2.9.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.44.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da *p*-aminobenzamida

Ensaio	$T_{\text{fus}} (\text{onset})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})$
	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	457.72	29.99	
2	457.72	30.09	
3	457.55	29.92	
4	457.62	30.09	
Média	$457.7 \pm 0.3$	$30.0 \pm 0.3$	$65.6 \pm 0.7$
Resultado da literatura	$454.2\text{--}456.2^{\text{a}}$		

<sup>a</sup>Ref. [13].

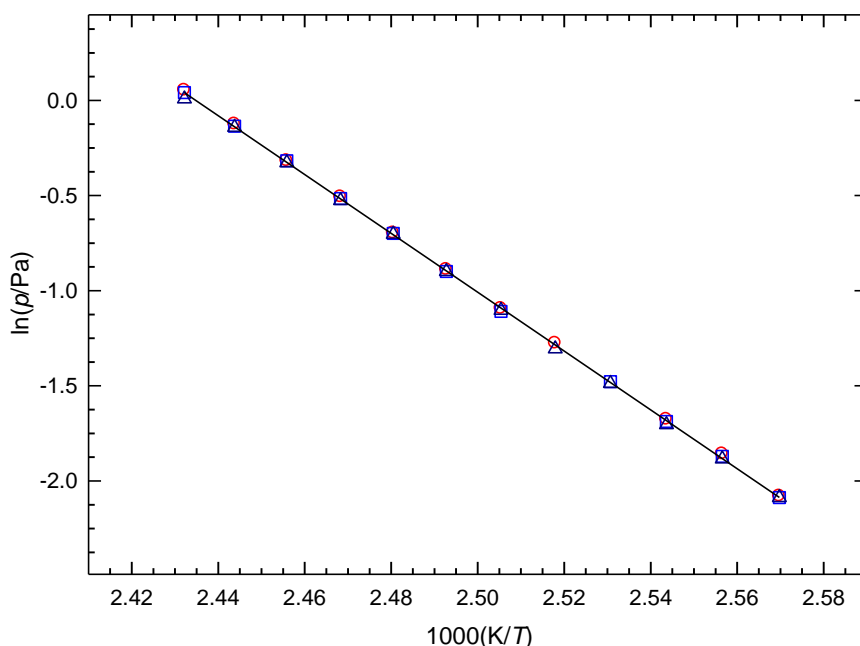
### 3.2.9.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.45.** Pressões de vapor de sublimação da *p*-aminobenzamida determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

$T/\text{K}$	$t/\text{s}$	orifícios	$m/\text{mg}$			$p/\text{Pa}$			
			$m_{\text{p}}$	$m_{\text{m}}$	$m_{\text{g}}$	$p_{\text{p}}$	$p_{\text{m}}$	$p_{\text{g}}$	$p_{\text{média}}$
389.14	22615	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	3.64	5.54	7.91	0.125	0.124	0.124	0.124
391.15	22615	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	4.58	6.97	9.89	0.156	0.154	0.152	0.154
393.14	22615	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	5.34	8.43	11.88	0.187	0.185	0.182	0.185
395.15	17873	B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>		8.01	11.31		0.228	0.226	0.227
397.15	17873	A <sub>2</sub> C <sub>8</sub>	6.43		13.87	0.279		0.271	0.275
399.14	17873	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	7.52	11.82	17.02	0.335	0.330	0.332	0.332
401.16	14568	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	7.58	11.58	16.47	0.411	0.407	0.407	0.408
403.15	14568	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	9.29	14.26	20.48	0.498	0.497	0.495	0.497
405.14	14568	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	10.93	17.31	24.50	0.602	0.597	0.591	0.597
407.19	10238	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	9.37	14.45	20.37	0.728	0.728	0.721	0.726
409.20	10238	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	11.48	17.50	25.04	0.883	0.873	0.868	0.875
411.15	10238	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	13.35	21.07	29.17	1.054	1.042	1.008	1.035

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ ,  $u(p) = \pm 0.01 \text{ Pa}$ . Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.





**Figura 3.14.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a *p*-aminobenzamida.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\triangle$ , orifícios grandes.

### 3.2.9.4. Capacidades caloríficas

O valor  $C_{p,m}^o$  (g, 298.15 K) = 135.49 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>, calculado computacionalmente por outro investigador [1] através do método RHF/6-31G(d)//RHF/6-31G(d), foi introduzido na equação 3.7, estimando-se o valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$  (298.15 K) = -24.8 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> para este composto.

### 3.2.9.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

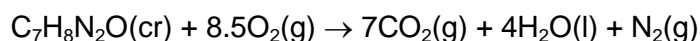
**Tabela 3.46.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da *p*-aminobenzamida, na fase cristalina

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
<i>Fase cristalina (método de efusão)</i>								
389.1–411.2	400.14 <sup>d</sup>	41.61 ± 0.01	3.7·10 <sup>-1</sup>	128.5 ± 0.4				
						0.9999	24.8 <sup>e</sup>	0.007
	298.15	64.12 ± 0.10	5.8·10 <sup>-7</sup>	131.0 ± 0.4	224.3 ± 1.4			

<sup>a</sup>os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados); definindo como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{calc})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke -Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado.

### 3.2.9.6. Energia mássica de combustão padrão

#### Reação de Combustão



**Tabela 3.47.** Energia mássica de combustão padrão, ( $p^\circ = 0.1$  MPa), da *p*-aminobenzamida, a  $T = 298.15$  K

Experiência nº	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{total})/\text{g}$		1.51173	1.43408	1.21587	1.52288	1.49604
$m(\text{composto})/\text{g}$	0.73771	0.66545	0.63127	0.53497	0.67019	0.65833
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0.00384	0.00373	0.00353	0.00334	0.00400	0.00400
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	1.24872	1.12624	1.06819	0.90622	1.13499	1.11491
$\alpha/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	15.8	15.86	15.8	15.59	15.65	15.85
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	0	0	-0.1	0	-0.2	-0.2
$-\Delta U(\text{PBI})/\text{J}$	19992.19	18031.29	17101.33	14508.24	18170.18	17849.45
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	50.35	47.02	43.04	38.48	46.89	46.71
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	1.19	1.12	1.12	1.15	1.14	0.61
$\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	62.36	60.58	57.33	54.24	64.96	64.96
$\Delta U_{\text{f}}/\text{J}$	14.72	13.16	12.44	10.43	13.27	13.01
$-\Delta_c U^\circ/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	26927.60	26914.91	26911.65	26926.91	26925.29	26923.84
% $\text{CO}_2$		99.966	100.057	100.002	99.985	100.016
$\langle \Delta_c U^\circ \rangle = -(26921.70 \pm 2.7) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$						
$\langle \% \text{CO}_2 \rangle = 100.02 \pm 0.01$						

### 3.2.9.7. Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa

**Tabela 3.48.** Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^\circ = 0.1$  MPa), das fases cristalina e gasosa, da *p*-aminobenzamida, a  $T = 298.15$  K

$-\Delta_c U_m^\circ$	$-\Delta_c H_m^\circ$	$-\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^\circ$	$-\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$3665.4 \pm 1.2$	$3666.6 \pm 1.2$	$231.3 \pm 1.5$	$131.0 \pm 0.4$	$100.3 \pm 1.6$

### 3.2.9.8. Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa

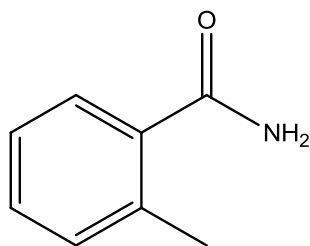
**Tabela 3.49.** Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^\circ = 0.1$  MPa), das fases gasosa e cristalina, da *p*-aminobenzamida, a  $T = 298.15$  K

Fase	$S_m^\circ$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^g S_m^\circ$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_f S_m^\circ$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\circ$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^g G_m^\circ$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
gasosa	375.1 <sup>a</sup>	$224.3 \pm 1.4$	482.0	$43.4 \pm 1.6$	$64.1 \pm 2.3^b$
cristalina	$150.8 \pm 1.4$		$706.3 \pm 1.4$	$-(20.7 \pm 1.7)$	

<sup>a</sup>Calculado computacionalmente através do método RHF/6-31G(d)//RHF/6-31G(d); <sup>b</sup>calculado a partir de  $\Delta_f G_m^\circ(\text{g}) - \Delta_f G_m^\circ(\text{cr})$ .

### 3.2.10. *o*-Metilbenzamida

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$   
(CAS: 88-68-6)



#### 3.2.10.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.50.** Origem, purificação e análise de pureza da *o*-metilbenzamida

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	02617HD	0.9990	sublimação	0.9996	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

### 3.2.10.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.51.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da *o*-metilbenzamida

Ensaio	$T_{\text{fus}}$ (onset)	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})$
	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	415.22	22.78	
2	415.19	22.90	
3	415.09	22.89	
4	415.04	22.95	
Média	$415.1 \pm 0.3$	$22.9 \pm 0.2$	$55.2 \pm 0.5$
Resultado da literatura	$414.2\text{--}415.2^{\text{a}}$		

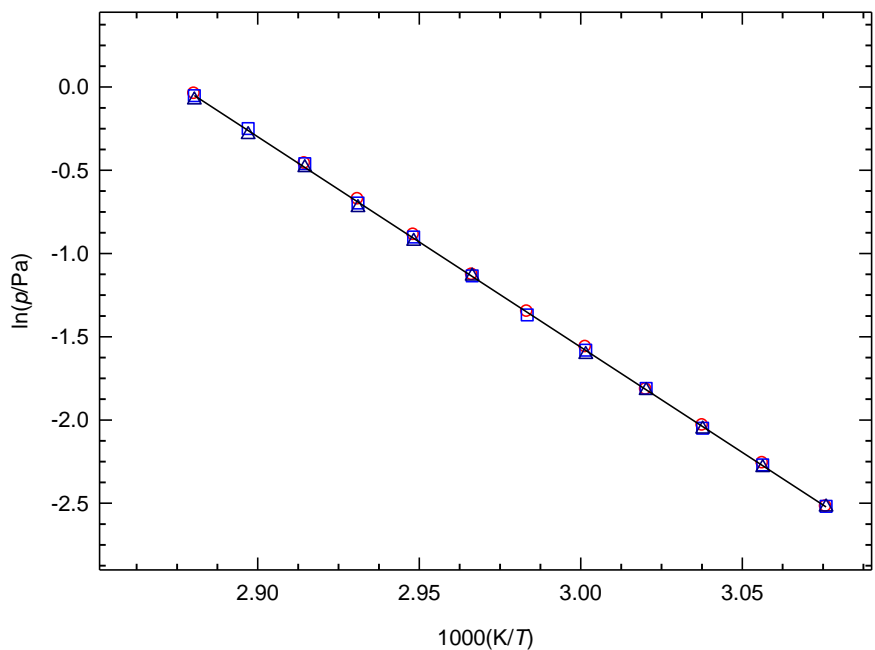
<sup>a</sup>Ref. [12].

### 3.2.10.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.52.** Pressões de vapor de sublimação da *o*-metilbenzamida determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

$T/\text{K}$	$t/\text{s}$	orifícios	$m/\text{mg}$			$p/\text{Pa}$			
			$m_{\text{p}}$	$m_{\text{m}}$	$m_{\text{g}}$	$p_{\text{p}}$	$p_{\text{m}}$	$p_{\text{g}}$	$p_{\text{média}}$
325.11	25143	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	2.83	4.38	6.21	0.080	0.081	0.080	0.080
327.19	25143	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	3.71	5.67	8.03	0.104	0.103	0.102	0.103
329.19	25143	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	4.53	7.12	10.14	0.131	0.129	0.128	0.129
331.10	19698	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	4.44	6.90	9.70	0.162	0.164	0.162	0.163
333.17	19698	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	5.79	8.77	12.30	0.210	0.206	0.201	0.206
335.18	19698	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub>	6.97	10.92		0.259	0.254		0.256
337.11	14719	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	6.55	10.05	14.29	0.324	0.322	0.321	0.322
339.18	14719	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	8.41	12.82	17.97	0.411	0.406	0.396	0.404
341.18	14719	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	10.14	15.84	22.05	0.509	0.498	0.485	0.497
343.11	10540	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	9.07	14.00	19.46	0.631	0.631	0.616	0.626
345.18	10540	B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>		17.45	24.23		0.779	0.752	0.766
347.18	10540	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	13.56	21.44	29.90	0.959	0.950	0.926	0.945

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ ,  $u(p) = \pm 0.01 \text{ Pa}$ . Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.



**Figura 3.15.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a o-metilbenzamida.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\Delta$ , orifícios grandes.

### 3.2.10.4. Capacidades caloríficas

Utilizando a equação 3.7, estimou-se o valor  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^{\text{o}}(298.15\text{ K}) = -26.2\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  a partir do valor da capacidade calorífica da fase gasosa,  $C_{p,\text{m}}^{\text{o}}(\text{g}, 298.15\text{ K}) = 143.82\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , calculado computacionalmente por outro investigador [1] através do método B3LYP/6-31.

### 3.2.10.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

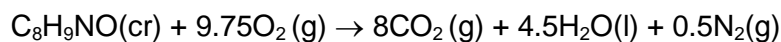
**Tabela 3.53.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da o-metilbenzamida, na fase cristalina

$\Delta T$ K	$\theta$ K	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$p(\theta)^{\text{a}}$ Pa	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^{\text{b}}$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^{\text{o}}$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$s^{\text{c}}$
<i>Fase cristalina (método de efusão)</i>								
325.1–347.2	336.14 <sup>d</sup>	$35.66 \pm 0.01$	$2.9\cdot 10^{-1}$	$105.0 \pm 0.3$				
	298.15	$43.56 \pm 0.03$	$2.3\cdot 10^{-3}$	$106.0 \pm 0.3$	$209.4 \pm 1.0$	0.9999	26.2 <sup>e</sup>	0.007

<sup>a</sup>os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados); definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado.

### 3.2.10.6. Determinação da energia mássica de combustão padrão

#### Reação de combustão



**Tabela 3.54.** Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$  MPa), da o-metilbenzamida, a  $T = 298.15$  K

Experiência nº	1	2	3	4	5	6	7
$m(\text{CO}_2, \text{total})/\text{g}$	1.68296	1.80568				1.82709	1.64419
$m(\text{composto})/\text{g}$	0.64414	0.69115	0.72733	0.67878	0.69217	0.69929	0.62920
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0.00315	0.00332	0.00326	0.00322	0.00277	0.00345	0.00325
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	1.25564	1.34741	1.41637	1.32274	1.34781	1.36262	1.22686
$\partial/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	16.03	16.17	16.27	16.12	16.16	16.18	15.99
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	0	0	0	-0.1	0	0	0
$-\Delta U(\text{PBI})/\text{J}$	20103.28	21572.97	22677.24	21177.20	21579.35	21816.64	19642.68
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	34.94	35.17	35.17	35.77	35.41	36.37	34.86
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	1.19	1.04	1.07	1.19	1.06	0.92	0.93
$\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	51.16	53.92	52.94	52.29	44.98	56.03	52.78
$\Delta U_{\text{f}}/\text{J}$	12.44	13.47	14.26	13.19	13.48	13.63	12.13
$-\Delta_c U^0/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	31056.51	31064.76	31038.00	31049.75	31040.76	31046.65	31059.93
% $\text{CO}_2$	100.018	99.975				100.042	100.009
$\langle \Delta_c U^0 \rangle = -(31050.9 \pm 3.8) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$							
$\langle \% \text{CO}_2 \rangle = 100.01 \pm 0.02$							

### 3.2.10.7. Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa

**Tabela 3.55.** Energia e entalpias molares de combustão, e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases cristalina e gasosa, da o-metilbenzamida, a  $T = 298.15$  K

$-\Delta_c U_m^0$	$-\Delta_c H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{cr})$	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{g})$
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$4196.9 \pm 1.5$	$4200.0 \pm 1.5$	$234.3 \pm 1.8$	$106.0 \pm 0.3$	$128.3 \pm 1.8$

### 3.2.10.8. Entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa

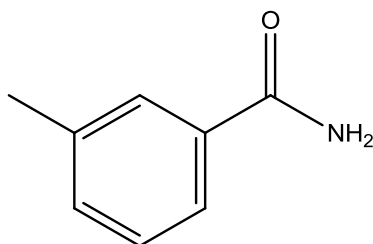
**Tabela 3.56.** Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases gasosa e cristalina, da *o*-metilbenzamida, a  $T = 298.15$  K

Fase	$S_m^0$	$\Delta_{cr}^g S_m^0$	$-\Delta_f S_m^0$	$\Delta_f G_m^0$	$\Delta_{cr}^g G_m^0$
	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1}$
gasosa	378.9 <sup>a</sup>	209.4 ± 1.1	453.5	6.9 ± 1.8	43.6 ± 2.6 <sup>b</sup>
cristalina	169.5 ± 1.1		662.9 ± 1.1	-(36.7 ± 1.9)	

<sup>a</sup>Calculado computacionalmente através do método RHF/6-31G(d)//RHF/6-31G(d); <sup>b</sup>calculado a partir de  $\Delta_f G_m^0(g) - \Delta_f G_m^0(cr)$

### 3.2.11. *m*-Metilbenzamida

$C_7H_8NO$   
(CAS: 618-47-3)



#### 3.2.11.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.57.** Origem, purificação e análise de pureza da *m*-metilbenzamida

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	10136627	0.9950	sublimação	0.9996	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

### 3.2.11.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.58.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da *m*-metilbenzamida

Ensaio	$T_{\text{fus}}$ (onset)	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$
	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
1	366.74	21.63	
2	366.65	21.62	
3	366.65	21.57	
4	366.65	21.68	
Média	366.7 ± 0.1	21.6 ± 0.1	58.9 ± 0.3
Resultado da literatura	367.2–369.2 <sup>a</sup>		

<sup>a</sup>Ref. [13].

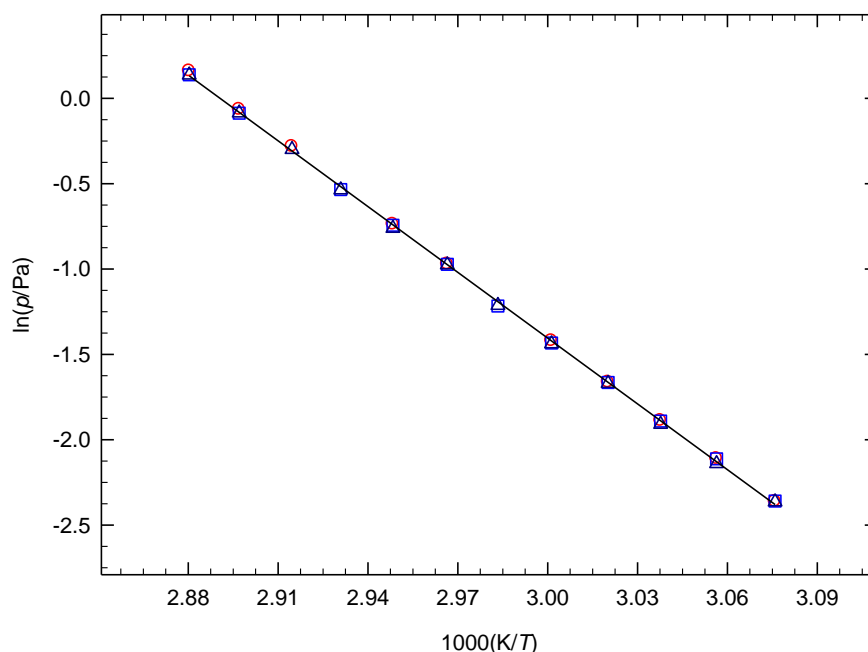
### 3.2.11.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.59.** Pressões de vapor de sublimação da *m*-metilbenzamida determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

$T/\text{K}$	$t/\text{s}$	orifícios	$m/\text{mg}$			$p/\text{Pa}$			
			$m_{\text{p}}$	$m_{\text{m}}$	$m_{\text{g}}$	$p_{\text{p}}$	$p_{\text{m}}$	$p_{\text{g}}$	$p_{\text{média}}$
325.10	23109	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	3.05	4.72	6.69	0.094	0.094	0.094	0.094
327.18	23109	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	3.96	6.10	8.54	0.121	0.121	0.118	0.120
329.19	23109	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	4.82	7.67	10.78	0.152	0.151	0.148	0.150
331.11	18919	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	4.98	7.67	10.86	0.190	0.189	0.188	0.189
333.19	18919	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	6.41	9.76	13.97	0.242	0.239	0.237	0.239
335.19	18919	B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>		12.21	17.53		0.296	0.297	0.297
337.10	15328	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	7.98	12.31	17.47	0.378	0.378	0.377	0.378
339.18	15328	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	10.18	15.62	22.09	0.478	0.476	0.467	0.474
341.19	15328	B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>		19.41	27.71		0.586	0.585	0.586
343.09	10108	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	10.40		22.45	0.754		0.742	0.748
345.18	10108	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	13.05	19.69	28.36	0.937	0.917	0.918	0.924
347.18	10108	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	15.90	24.83	35.49	1.173	1.147	1.146	1.155

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01$  K,  $u(p) = \pm 0.01$  Pa. Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.





**Figura 3.16.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a  $m$ -metilbenzamida.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\triangle$ , orifícios grandes.

#### 3.2.11.4. Capacidades caloríficas

Introduzindo na equação 3.7, o valor da capacidade calorífica da fase gasosa,  $C_{p,m}^o$  (g, 298.15 K) =  $144.59 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , calculado computacionalmente por outro investigador [1] através do método B3LYP/6-31G, estimou-se o valor  $\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o$  (298.15 K) =  $-26.4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para a  $m$ -metilbenzamida.

#### 3.2.11.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

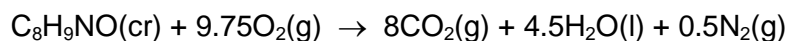
**Tabela 3.60.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da  $m$ -metilbenzamida, na fase cristalina

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr}}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{\text{cr}}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Fase cristalina (método de efusão)								
325.1–347.2	336.14 <sup>d</sup>	$35.20 \pm 0.01$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$106.8 \pm 0.6$		0.9997	26.4 <sup>e</sup>	0.014
298.15		$43.35 \pm 0.06$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$107.8 \pm 0.6$	$216.2 \pm 2.0$			

<sup>a</sup>os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados); definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke- Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado.

### 3.2.11.6. Energia mássica de combustão padrão

#### Reação de combustão



**Tabela 3.61.** Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$  MPa), da *m*-metilbenzamida, a  $T = 298.15\text{K}$

Experiência nº	1	2	3	4	5	6	7
$m(\text{CO}_2, \text{total})/\text{g}$	1.26021	1.26335		1.21150			1.55622
$m(\text{composto})/\text{g}$	0.48155	0.4829	0.49608	0.46349	0.50832	0.50629	0.59587
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0.00362	0.00340	0.00334	0.00260	0.00238	0.00238	0.00253
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	0.93866	0.94127	0.96629	0.90222	0.98907	0.98556	1.15888
$\partial/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	15.64	15.65	15.67	15.6	15.71	15.71	15.92
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	0	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{PBI})/\text{J}$	15027.65	15069.53	15470.06	14444.36	15834.85	15778.63	18553.90
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	26.45	26.45	27.65	25.19	27.05	26.75	31.86
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	1.18	1.1	1.18	0.99	1.16	1.18	1.18
$\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	58.79	55.22	54.24	42.22	38.65	38.65	41.09
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	9.1	9.12	9.38	8.71	9.62	9.58	11.43
$-\Delta_c U^0/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	31010.92	31018.31	31000.62	31000.11	31003.17	31017.10	30995.89
% CO <sub>2</sub>	99.964	99.952		100.015			100.016
$\langle \Delta_c U^0 \rangle = -(31006.6 \pm 3.3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$							
$\langle \% \text{CO}_2 \rangle = 99.99 \pm 0.02$							

### 3.2.11.7. Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa

**Tabela 3.62.** Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases cristalina e gasosa da *m*-metilbenzamida a  $T = 298.15\text{ K}$

$-\Delta_c U_m^0$	$-\Delta_c H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{cr})$	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{g})$
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$4191.0 \pm 1.4$	$4194.1 \pm 1.4$	$240.2 \pm 1.8$	$107.8 \pm 0.3$	$132.4 \pm 1.8$

### 3.2.11.8. Entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa

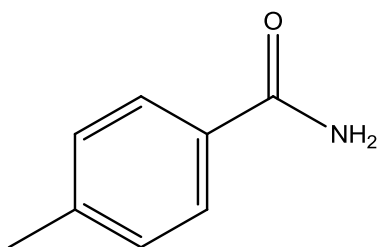
**Tabela 3.63.** Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases gasosa e cristalina da *m*-metilbenzamida a  $T = 298.15$  K

Fase	$S_m^0$	$\Delta_{cr}^g S_m^0$	$-\Delta_f S_m^0$	$-\Delta_f G_m^0$	$\Delta_{cr}^g G_m^0$
	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1}$
gasosa	396.8 <sup>a</sup>		435.6	$2.5 \pm 1.8$	
cristalina	$180.6 \pm 1.0$	$216.2 \pm 1.0$	$651.8 \pm 1.0$	$45.9 \pm 1.9$	$43.4 \pm 2.6^b$

<sup>a</sup>Calculado computacionalmente através do método RHF/6-31G(d)//RHF/6-31G(d); <sup>b</sup>calculado a partir de  $\Delta_f G_m^0(g) - \Delta_f G_m^0(cr)$

### 3.2.12. *p*-Metilbenzamida

$C_7H_8NO$   
(CAS: 619-55-6)



#### 3.2.12.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.64.** Origem, purificação e análise de pureza da *p*-metilbenzamida

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	52408172	0.992	sublimação	0.9996	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

### 3.2.12.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.65.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da *p*-metilbenzamida

Ensaio	$T_{\text{fus}}(\text{onset})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})$
	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	433.21	24.30	
2	433.33	24.17	
3	433.15	24.15	
4	433.20	24.29	
Média	$433.2 \pm 0.2$	$24.2 \pm 0.2$	$55.9 \pm 0.5$
Resultado da literatura	$434.2\text{--}436.2^{\text{a}}$		

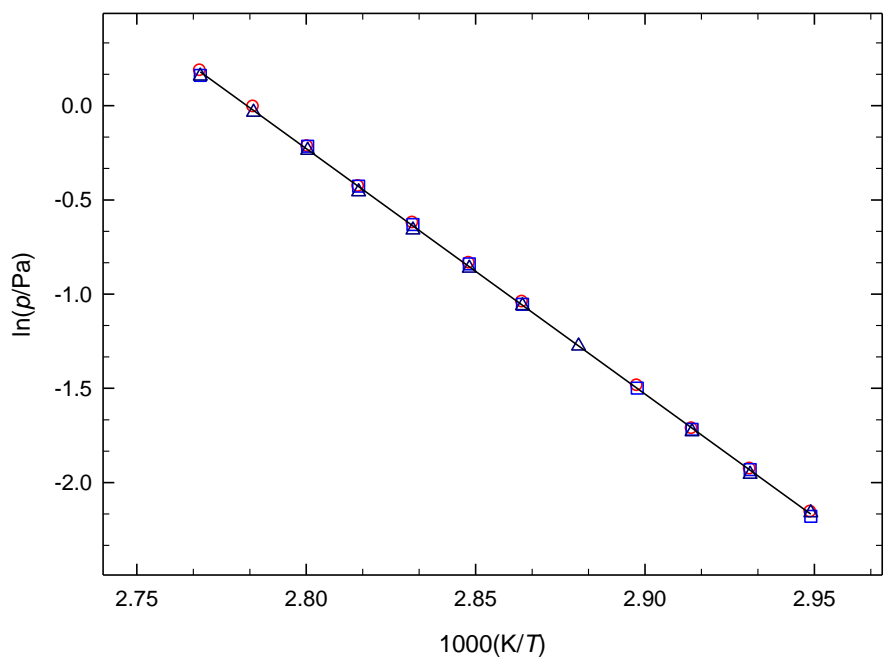
<sup>a</sup>Ref. [13].

### 3.2.12.3. Determinação experimental de pressões de vapor da *p*-metilbenzamida

**Tabela 3.66.** Pressões de vapor de sublimação da *p*-metilbenzamida determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

$T/\text{K}$	$t/\text{s}$	orifícios	$m/\text{mg}$			$p/\text{Pa}$			
			$m_{\text{p}}$	$m_{\text{m}}$	$m_{\text{g}}$	$p_{\text{p}}$	$p_{\text{m}}$	$p_{\text{g}}$	$p_{\text{média}}$
339.10	23895	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	3.79	5.72	8.30	0.116	0.113	0.115	0.115
341.18	23895	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	4.81	7.40	10.40	0.145	0.145	0.142	0.144
343.18	23895	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	5.80	9.24	13.05	0.180	0.180	0.177	0.179
345.10	18551	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub>	5.70	8.69		0.226	0.223		0.225
347.18	18551	C <sub>8</sub>			15.80			0.279	0.279
349.18	18551	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	8.74	13.81	19.60	0.352	0.349	0.346	0.349
351.10	15450	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	9.02	13.88	19.32	0.433	0.432	0.422	0.429
353.17	15450	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	11.28	17.27	24.15	0.536	0.532	0.517	0.528
355.18	15450	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	13.33	21.33	29.63	0.651	0.652	0.633	0.645
357.09	10189	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	10.95	16.95	23.61	0.804	0.806	0.789	0.800
359.14	10189	A <sub>2</sub> - C <sub>8</sub>	13.66		29.48	0.993	0.999	0.965	0.986
361.18	10189	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	16.10	25.13	35.84	1.202	1.175	1.171	1.183

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ ,  $u(p) = \pm 0.01 \text{ Pa}$ . Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.



**Figura 3.17.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a  $p$ -metilbenzamida.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\triangle$ , orifícios grandes.

### 3.2.12.4. Capacidades caloríficas

Estimou-se o valor  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{p,m}^{\text{o}}(298.15\text{ K}) = -26.3\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  inserindo na equação 3.7 o valor da capacidade calorífica da fase gasosa,  $C_{p,m}^{\text{o}}(\text{g}, 298.15\text{ K}) = 144.50\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  calculado computacionalmente por outro investigador [1] através do método B3LYP/6-31G.

### 3.2.12.5. Entalpia, entropia e energia livre de Gibbs molares de sublimação padrão

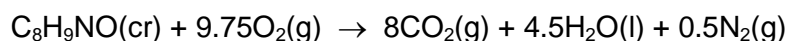
**Tabela 3.67.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da  $p$ -metilbenzamida, na fase cristalina

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{p,m}^{\text{o}}$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método de efusão)</i>								
339.1–361.2	350.14	$36.30 \pm 0.01^d$	$3.8 \cdot 10^{-1}$	$108.3 \pm 0.4$		0.9999	$26.3^e$	0.008
	298.15	$47.09 \pm 0.05$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$109.7 \pm 0.4$	$210.0 \pm 1.4$			

<sup>a</sup>os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados); definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis obtidos da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado.

### 3.2.12.6. Energia mássica de combustão padrão

#### Reação de Combustão



**Tabela 3.68.** Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$  MPa), da *p*-metilbenzamida, a  $T = 298.15$  K

Experiência n°	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{total})/\text{g}$	2.04320	1.80321	1.79161	--	1.70632	1.56680
$m(\text{composto})/\text{g}$	0.78212	0.69044	0.68591	0.63222	0.65287	0.59872
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0.00366	0.00330	0.00305	0.00385	0.00353	0.00304
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	1.52052	1.34242	1.33286	1.22971	1.26997	1.1642
$\partial/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	16.37	16.15	16.13	16.02	16.05	15.9
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	0	0	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{PBI})/\text{J}$	24345.09	21493.11	21339.89	19688.64	20332.83	18639.39
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	41.75	37.17	37.11	32.97	35.32	34.26
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	0.97	0.98	1.1	0.64	1.1	0.85
$\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	59.44	53.59	49.53	62.52	57.33	49.37
$\Delta U(\text{carbono})/\text{J}$		5.28				3.96
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	15.44	13.45	13.34	12.22	12.64	11.48
$-\Delta_c U^0/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	30977.93	30986.30	30966.03	30971.70	30982.49	30979.82
% CO <sub>2</sub>	99.995	99.947	99.982		100.007	
$\langle \Delta_c U^0 \rangle = -(30977.4 \pm 3.0) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$						
$\langle \% \text{CO}_2 \rangle = 99.98 \pm 0.01$						

### 3.2.12.7. Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa

**Tabela 3.69.** Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases cristalina e gasosa da *p*-metilbenzamida, a  $T = 298.15$  K

$-\Delta_c U_m^0$	$-\Delta_c H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{cr})$	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{g})$
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$4187.0 \pm 1.4$	$4190.1 \pm 1.4$	$244.2 \pm 1.7$	$109.6 \pm 0.3$	$134.6 \pm 1.7$

### 3.2.12.8. Entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão nas fases cristalina e gasosa

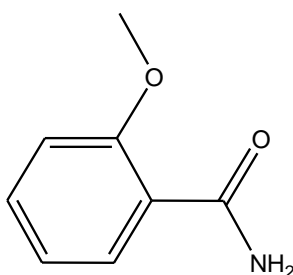
**Tabela 3.70.** Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases gasosa e cristalina da *p*-metilbenzamida, a  $T = 298.15$  K

Fase	$S_m^0$	$\Delta_{cr}^g S_m^0$	$-\Delta_f S_m^0$	$-\Delta_f G_m^0$	$\Delta_{cr}^g G_m^0$
	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>
gasosa	396.5 <sup>a</sup>	209.7 ± 1.0	435.86	4.6 ± 1.7	47.1 ± 2.5 <sup>b</sup>
cristalina	186.8 ± 1.0		645.6 ± 1.0	51.7 ± 1.9	

<sup>a</sup>Calculado computacionalmente através do método RHF/6-31G(d)//RHF/6-31G(d); <sup>b</sup>calculado a partir de  $\Delta_f G_m^0(g) - \Delta_f G_m^0(cr)$

### 3.2.13. *o*-Metoxibenzamida

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>  
(CAS: 2439-77-2)



#### 3.2.13.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.71.** Origem, purificação e análise de pureza da *o*-metoxibenzamida

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	10136157	0.999	sublimação	0.9992	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

### 3.2.13.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.72.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da o-metoxibenzamida

Ensaio	$T_{\text{fus}} \text{ (onset)}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$
	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	401.62	27.15	
2	401.79	27.19	
3	401.64	27.10	
4	401.61	27.15	
5	401.74	27.21	
6	401.55	27.45	
Média	$401.7 \pm 0.2$	$27.2 \pm 0.3$	$67.7 \pm 0.8$
Resultado da literatura	$401.15\text{--}401.15^{\text{a}}$		

<sup>a</sup>Ref. [13].

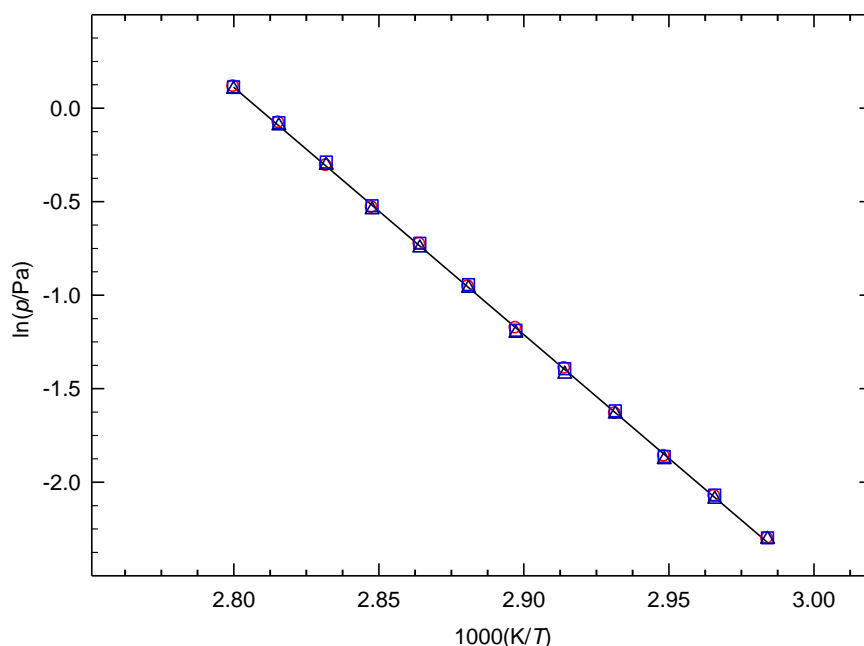
### 3.2.13.3. Determinação experimental de pressões de vapor da o-metoxibenzamida

**Tabela 3.73.** Pressões de vapor de sublimação da o-metoxibenzamida determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

$T/\text{K}$	$t/\text{s}$	orifícios	$m/\text{mg}$			$p/\text{Pa}$			
			$m_{\text{p}}$	$m_{\text{m}}$	$m_{\text{g}}$	$p_{\text{p}}$	$p_{\text{m}}$	$p_{\text{g}}$	$p_{\text{média}}$
335.12	22215	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	3.24	5.03	7.10	0.100	0.101	0.100	0.100
337.18	22215	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	4.11	6.38	8.98	0.126	0.126	0.124	0.125
339.16	22215	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	5.01	7.91	11.12	0.155	0.155	0.153	0.154
341.12	18280	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	5.16	8.09	11.32	0.195	0.198	0.195	0.196
343.16	18280	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	6.64	10.23	14.30	0.249	0.248	0.241	0.246
345.16	18280	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	8.12	12.67	17.83	0.309	0.305	0.300	0.305
347.11	14652	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	8.08	12.62	17.61	0.385	0.389	0.382	0.385
349.15	14652	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	10.25	15.89	22.32	0.483	0.486	0.474	0.481
351.16	14652	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	12.42	19.58	27.42	0.594	0.594	0.581	0.590
353.12	10273	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	10.74	16.90	23.66	0.736	0.750	0.738	0.741
355.17	10273	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	13.63	21.06	29.80	0.924	0.926	0.910	0.920
357.16	10273	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	16.30	25.72	36.29	1.122	1.121	1.106	1.116

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ ,  $u(p) = \pm 0.01 \text{ Pa}$ . Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente





**Figura 3.18.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a o-metoxibenzamida. ○, orifícios pequenos; □, orifícios médios; Δ, orifícios grandes.

### 3.2.13.4. Capacidades caloríficas

Através do método computacional RHF/6-31G(d)//RHF/6-31G(d) foi estimado, por outro investigador [1], o valor,  $C_{p,m}^o(g, 298.15 \text{ K}) = 157.05 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Introduzindo este valor na equação 3.7, calculou-se o valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -28.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para a o-metoxibenzamida.

### 3.2.13.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

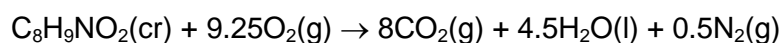
**Tabela 3.74.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da o-metoxibenzamida, na fase cristalina

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método de efusão)</i>								
335.1–357.2	346.14 <sup>d</sup>	36.20 ± 0.01	3.4 · 10 <sup>-1</sup>	109.9 ± 0.5				
	298.15	46.52 ± 0.05	7.1 · 10 <sup>-4</sup>	111.3 ± 0.5	217.3 ± 1.7	0.9998	28.5 <sup>e</sup>	0.012

<sup>a</sup>os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados); definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke- Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado.

### 3.2.13.6. Energia mássica de combustão padrão

#### Reação de Combustão



**Tabela 3.75.** Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$  MPa), da *o*-metoxibenzamida, a  $T = 298.15$  K

Experiência nº	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{total}) / \text{g}$	1.42586	1.56423	1.33000	1.23445		
$m(\text{composto}) / \text{g}$	0.60987	0.66892	0.56887	0.52766	0.57805	0.64286
$m(\text{algodão}) / \text{g}$	0.00335	0.00386	0.00311	0.00338	0.00332	0.00343
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1.0301	1.13086	0.96091	0.89228	0.97670	1.08593
$\alpha / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	15.93	15.99	15.84	15.67	15.81	15.99
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0	-0.1	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	16492.04	18104.99	15384.21	14285.23	15637.05	17385.97
$\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{J}$	20.14	30.36	17.94	24.05	23.45	22.98
$\Delta U(\text{ignição}) / \text{J}$	1.13	1.06	1.05	1.04	1	1.17
$\Delta U(\text{algodão}) / \text{J}$	54.4	62.69	50.51	54.89	53.92	55.7
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	11.18	12.34	10.37	9.55	10.54	11.85
$-\Delta_c U^0(\text{cpto}) / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	26901.34	26908.45	26904.90	26905.09	26899.30	26903.90
% $\text{CO}_2$	100.048	100.041	100.017	100.031		
$\langle \Delta_c U^0 \rangle = -(26903.80 \pm 1.3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$						
$\langle \% \text{CO}_2 \rangle = 100.03 \pm 0.01$						

### 3.2.13.7. Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa

**Tabela 3.76.** Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases cristalina e gasosa, da *o*-metoxibenzamida, a  $T = 298.15$  K.

$-\Delta_c U_m^0$	$-\Delta_c H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{cr})$	$\Delta_{\text{cl}}^g H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{g})$
$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$4066.8 \pm 1.2$	$4068.7 \pm 1.2$	$365.6 \pm 1.6$	$111.3 \pm 0.4$	$254.3 \pm 1.6$

### 3.2.13.8. Entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa

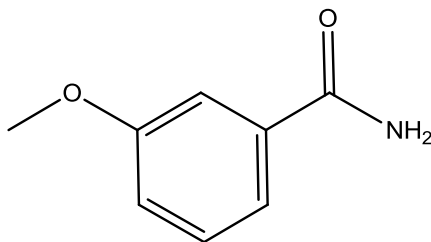
**Tabela 3.77.** Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases gasosa e cristalina da *o*-metoxibenzamida, a  $T = 298.15$  K.

Fase	$S_m^0$	$\Delta_{cr}^g S_m^0$	$-\Delta_f S_m^0$	$-\Delta_f G_m^0$	$\Delta_{cr}^g G_m^0$
	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1}$
gasosa	410.8 <sup>a</sup>	$217.3 \pm 1.4$	524.1	$98.0 \pm 1.6$	$46.5 \pm 2.6^b$
cristalina	$193.5 \pm 1.4$		$741.4 \pm 1.4$	$144.5 \pm 2.1$	

<sup>a</sup>Calculado computacionalmente através do método RHF/6-31G(d)//RHF/6-31G(d); <sup>b</sup>calculado a partir de  $\Delta_f G_m^0(g) - \Delta_f G_m^0(cr)$

### 3.2.14. *m*-Metoxibenzamida

$C_8H_9NO_2$   
(CAS: 5813-86-5)



#### 3.2.14.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.78.** Origem, purificação e análise de pureza da *m*-metoxibenzamida.

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	S26384-438	0.997	sublimação	0.9992	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

### 3.2.14.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.79.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da *m*-metoxibenzamida

Ensaio	$T_{\text{fus}} (\text{onset})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$
	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
1	407.18	28.58	
2	407.24	28.75	
3	407.02	28.60	
4	407.10	28.52	
5	407.21	28.46	
6	407.17	28.67	
Média	407.2 ± 0.2	28.6 ± 0.2	70.2 ± 0.5
Resultado da literatura	405.6–408.6		

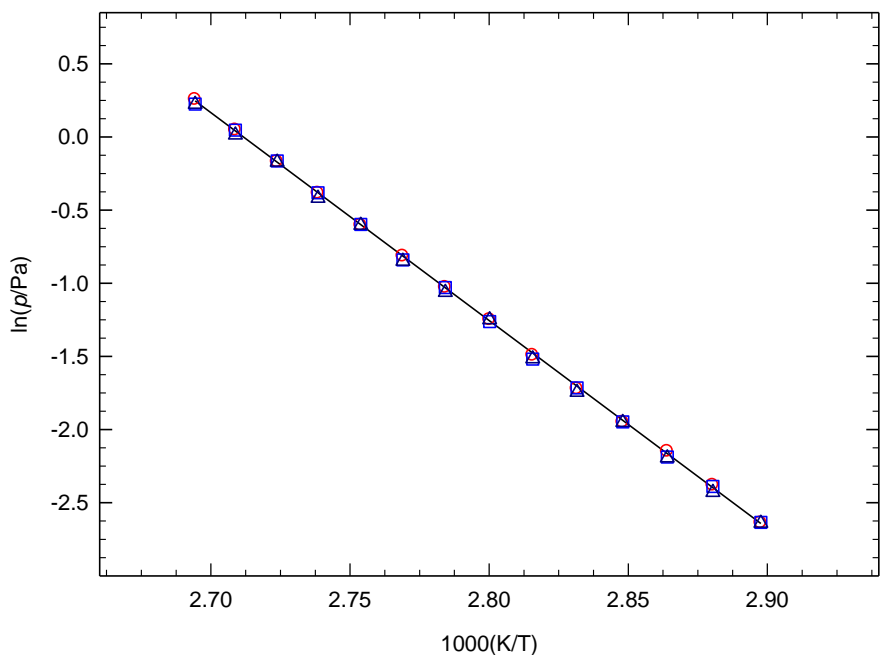
<sup>a</sup>Ref. [13].

### 3.2.14.3. Determinação experimental de pressões de vapor da *m*-metoxibenzamida

**Tabela 3.80.** Pressões de vapor de sublimação da *m*-metoxibenzamida determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

$T/\text{K}$	$t/\text{s}$	orifícios	$m/\text{mg}$			$p/\text{Pa}$			
			$m_{\text{p}}$	$m_{\text{m}}$	$m_{\text{g}}$	$p_{\text{p}}$	$p_{\text{m}}$	$p_{\text{g}}$	$p_{\text{média}}$
345.11	21606	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	2.22	3.44	4.87	0.072	0.072	0.071	0.072
347.12	21606	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	2.90	4.44	6.14	0.092	0.092	0.088	0.091
349.16	21606	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	3.56	5.47	7.79	0.117	0.112	0.112	0.114
351.12	22250	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	4.51	6.98	9.90	0.142	0.143	0.142	0.142
353.16	22250	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	5.72	8.89	12.43	0.178	0.180	0.175	0.178
355.16	22250	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	7.01	10.91	15.64	0.225	0.219	0.219	0.221
357.12	17901	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	7.25	11.05	15.94	0.286	0.283	0.287	0.285
359.16	17901	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	9.13	14.09	19.61	0.357	0.3574	0.346	0.353
361.14	17901	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	11.02	17.16	24.33	0.443	0.432	0.428	0.434
363.13	10774	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	8.25	12.82	18.14	0.546	0.550	0.547	0.548
365.17	10774	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	10.38	16.06	22.27	0.680	0.682	0.658	0.673
367.13	11038	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	12.98	20.14	28.46	0.844	0.848	0.842	0.845
369.17	11038	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	16.28	25.11	34.98	1.047	1.047	1.014	1.036
371.15	11038	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	19.54	30.25	43.25	1.291	1.251	1.250	1.264

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01$  K,  $u(p) = \pm 0.01$  Pa. Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.



**Figura 3.19.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a *m*-metoxibenzamida.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\triangle$ , orifícios grandes.

### 3.2.14.4. Capacidades caloríficas

O valor  $C_{p,m}^o(g, 298.15\text{ K}) = 156.82\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi calculado computacionalmente por outro investigador [1], através do método RHF/6-31G(d)//RHF/6-31G(d), e introduzido na equação 3.7, obtendo-se o valor  $\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -28.5\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para a *m*-metoxibenzamida.

### 3.2.14.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

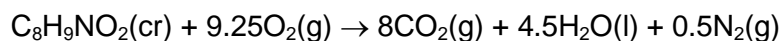
**Tabela 3.81.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da *m*-metoxibenzamida, na fase cristalina

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr}}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{\text{cr}}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método de efusão)</i>								
345.1-371.2	358.13 <sup>d</sup>	$37.72 \pm 0.01$	$3.2\cdot 10^{-1}$	$118.0 \pm 0.4$		0.9998	28.5 <sup>e</sup>	0.012
	298.15	$51.31 \pm 0.07$	$1.0\cdot 10^{-4}$	$119.7 \pm 0.4$	$229.4 \pm 1.4$			

<sup>a</sup>os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados); definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado.

### 3.2.14.6. Energia mássica de combustão padrão

#### Reação de Combustão



**Tabela 3.82.** Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ), da *m*-metoxibenzamida, a  $T = 298.15 \text{ K}$ .

Experiência nº	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{total})/\text{g}$	1.30782	1.45572	0.93204		1.60782	1.34104
$m(\text{composto})/\text{g}$	0.55919	0.62278	0.39817	0.59894	0.68880	0.57418
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0.00334	0.00321	0.00288	0.00297	0.00219	0.00230
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	0.94286	1.04983	0.67215	1.00948	1.16019	0.96783
$\alpha/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	15.73	15.85	15.37	15.78	15.96	15.69
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	0	0.1	0	0	0	0
$-\Delta U(\text{PBI})/\text{J}$	15095.01	16808.34	10760.63	16161.80	18575.02	15494.78
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	26.39	31.23	19.4	31.83	37.8	34.2
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	1.15	1.08	0.94	1.07	1.08	1.14
$\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	54.24	52.13	46.77	48.23	35.57	37.35
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	10.16	11.4	7.07	10.92	12.67	10.4
$-\Delta_c U^0(\text{cpto})/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	26832.06	26837.05	26841.27	26832.10	26842.31	26843.20
% $\text{CO}_2$	100.058	100.027	100.012		100.082	100.061
$\langle \Delta_c U^0 \rangle = -(26838.0 \pm 2.1) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$						
$\langle \% \text{CO}_2 \rangle = 100.05 \pm 0.01$						

### 3.2.14.7. Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa

**Tabela 3.83.** Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ), das fases cristalina e gasosa da *m*-metoxibenzamida, a  $T = 298.15 \text{ K}$

$-\Delta_c U_m^0$	$-\Delta_c H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{cr})$	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{g})$
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$4056.9 \pm 1.3$	$4058.8 \pm 1.3$	$375.5 \pm 1.6$	$119.7 \pm 0.4$	$255.8 \pm 1.6$

### 3.2.14.8. Entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa

**Tabela 3.84.** Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases gasosa e cristalina da *m*-metoxibenzamida, a  $T = 298.15$  K

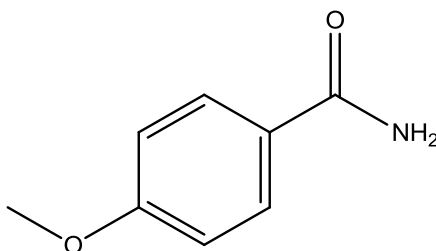
Fase	$S_m^0$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{cr}^g S_m^0$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$-\Delta_f S_m^0$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$-\Delta_f G_m^0$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{cr}^g G_m^0$ kJ·mol <sup>-1</sup>
gasosa	402.9 <sup>a</sup>	229.4 ± 1.4	532.0	97.2 ± 1.6	51.3 ± 2.6 <sup>b</sup>
cristalina	173.5 ± 1.4		761.4 ± 1.4	148.5 ± 2.1	

<sup>a</sup>Calculado computacionalmente através do método RHF/6-31G(d)//RHF/6-31G(d); <sup>b</sup>calculado a partir de  $\Delta_f G_m^0(g) - \Delta_f G_m^0(cr)$ .

### 3.2.15. *para*-Metoxibenzamida

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>

(CAS: 3424-93-9)



#### 3.2.15.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.85.** Origem, purificação e análise de pureza da *p*-metoxibenzamida.

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	s29787	0.996	sublimação	0.9991	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa.

### 3.2.15.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.86.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da *p*-metoxibenzamida

Ensaio	$T_{\text{fus}} \text{ (onset)}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$
	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	440.59	29.10	
2	440.68	29.05	
3	440.57	29.14	
4	440.66	29.06	
5	440.68	28.95	
6	440.65	28.92	
Média	$440.6 \pm 0.1$	$29.0 \pm 0.3$	$65.8 \pm 0.7$
Resultado da literatura	$437.2\text{--}440.2^{\text{a}}$		

<sup>a</sup>Ref. [13].

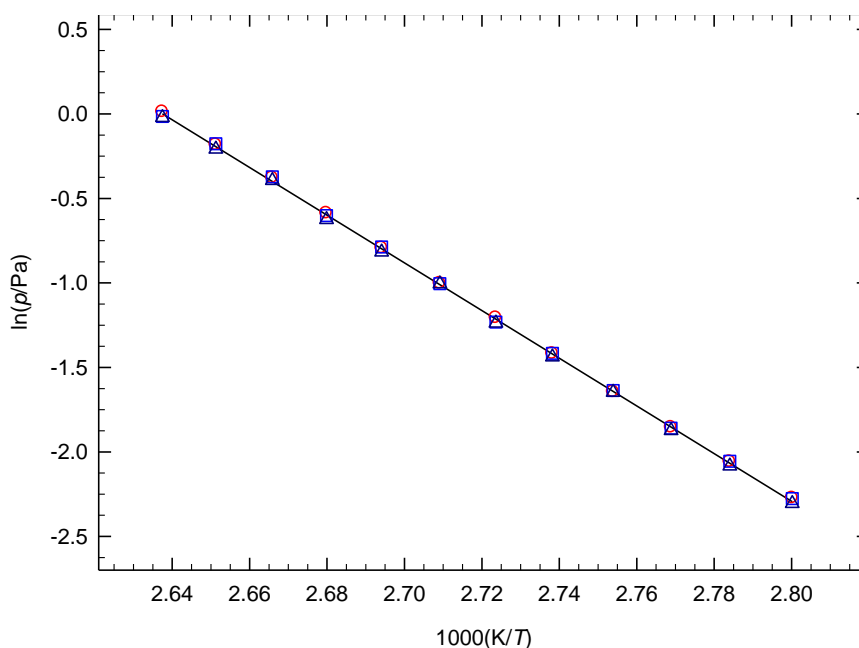
### 3.2.15.3. Determinação experimental de pressões de vapor da *p*-metoxibenzamida

**Tabela 3.87.** Pressões de vapor de sublimação da *p*-metoxibenzamida determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

$T/\text{K}$	$t/\text{s}$	orifícios	$m/\text{mg}$			$p/\text{Pa}$			
			$m_{\text{p}}$	$m_{\text{m}}$	$m_{\text{g}}$	$p_{\text{p}}$	$p_{\text{m}}$	$p_{\text{g}}$	$p_{\text{média}}$
357.12	23571	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	3.43	5.28	7.52	0.103	0.103	0.103	0.103
359.19	23571	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	4.30	6.65	9.30	0.128	0.128	0.124	0.127
361.16	23571	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	5.13	8.15	11.50	0.156	0.156	0.154	0.155
363.12	18955	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	5.13	7.98	11.24	0.193	0.195	0.193	0.194
365.20	18955	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	6.50	10.04	14.15	0.242	0.242	0.238	0.241
367.16	18955	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	7.82	12.18	17.33	0.299	0.292	0.290	0.294
369.12	14449	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	7.37	11.35	16.23	0.367	0.366	0.368	0.367
371.18	14449	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	9.18	14.25	19.91	0.452	0.455	0.442	0.450
373.15	14449	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	10.98	17.29	24.17	0.556	0.548	0.535	0.546
375.11	10934	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	10.33	16.04	22.56	0.685	0.689	0.681	0.685
377.18	10934	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	12.69	19.70	27.46	0.833	0.838	0.812	0.828
379.15	10934	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	15.02	23.34	33.18	1.012	0.985	0.979	0.992

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ ,  $u(p) = \pm 0.01 \text{ Pa}$ . Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.





**Figura 3.20.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a *p*-metoxibenzamida.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\Delta$ , orifícios grandes.

#### 3.2.15.4. Capacidades caloríficas

O valor  $C_{p,m}^o(g, 298.15\text{ K}) = 156.42\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi calculado computacionalmente por outro investigador [1], através do método RHF/6-31G(d)//RHF/6-31G(d), e introduzido na equação 3.7, obtendo-se o valor  $\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -28.4\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

#### 3.2.15.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

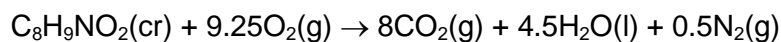
**Tabela 3.88.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da *p*-metoxibenzamida, na fase cristalina.

$\Delta T$ K	$\theta$ K	$\Delta_{\text{cr}}^g G_m^o(\theta)$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$p(\theta)^a$ Pa	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o(\theta)$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^g S_m^o(\theta)^b$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$s^c$
Fase cristalina (método de efusão)								
357.1–379.2	368.14 <sup>d</sup>	38.63 ± 0.01	3.3·10 <sup>-1</sup>	117.1 ± 0.6		0.9998	28.4 <sup>e</sup>	0.012
	298.15	53.76 ± 0.11	3.8·10 <sup>-5</sup>	119.1 ± 0.6	219.2 ± 2.0			

<sup>a</sup>os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados); definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke e Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado.

### 3.2.15.6. Energia mássica de combustão padrão

#### Reação de Combustão



**Tabela 3.89.** Energia mássica de combustão padrão, ( $p^\circ = 0.1$  MPa), da *p*-metoxibenzamida, a  $T = 298.15$  K

Experiência nº	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{total})/\text{g}$	1.29601	1.34459	1.66637	1.09741	1.23581	1.54621
$m(\text{composto})/\text{g}$	0.55424	0.57506	0.71324	0.46892	0.52842	0.66178
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0.00317	0.00322	0.00319	0.00325	0.00312	0.00300
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	0.9346	0.96930	1.20125	0.79243	0.89197	1.11590
$a_t/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	15.21	15.01	15.41	14.87	15.18	15.35
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	-0.1	-0.1	0	0	-0.1	-0.1
$-\Delta U(\text{PBI})/\text{J}$	14962.37	15517.92	19232.60	12685.97	14279.64	17865.13
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	32.9	26.39	33.03	39	36.18	47.76
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	1.07	0.98	1.07	1.18	1.18	1.19
$\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	51.48	52.39	51.81	52.78	50.67	48.72
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	10.02	10.47	13.23	8.32	9.49	12.04
$-\Delta_c U^\circ(\text{cpto})/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	-26825.87	-26829.67	-26827.62	-26840.12	-26840.96	-26831.59
% $\text{CO}_2$	100.092	100.039	100.002	100.037	100.090	100.069
$\langle \Delta_c U^\circ \rangle = -(26832.6 \pm 2.6) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$						
$\langle \% \text{CO}_2 \rangle = 100.06 \pm 0.02$						

### 3.2.15.7. Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa

**Tabela 3.90.** Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^\circ = 0.1$  MPa), das fases cristalina e gasosa da *p*-metoxibenzamida, a  $T = 298.15$  K

$-\Delta_c U_m^\circ$	$-\Delta_c H_m^\circ$	$-\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^\circ$	$-\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$4056.1 \pm 1.3$	$4058.0 \pm 1.3$	$376.3 \pm 1.7$	$119.1 \pm 0.4$	$257.2 \pm 1.8$

### 3.2.15.8. Entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão das fases cristalina e gasosa

**Tabela 3.91.** Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases gasosa e cristalina da *p*-metoxibenzamida, a  $T = 298.15$  K

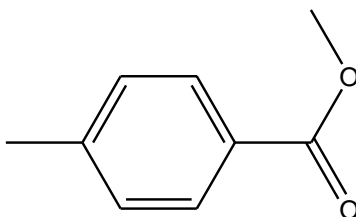
Fase	$S_m^0$	$\Delta_{cr}^g S_m^0$	$-\Delta_f S_m^0$	$-\Delta_f G_m^0$	$\Delta_{cr}^g G_m^0$
	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>
gasosa	401.6 <sup>a</sup>	219.2 ± 1.4	533.3	98.2 ± 1.8	53.7 ± 2.8 <sup>b</sup>
cristalina	182.4 ± 1.4		752.5 ± 1.4	151.9 ± 2.2	

<sup>a</sup>Calculado computacionalmente através do método RHF/6-31G(d)//RHF/6-31G(d); <sup>b</sup>calculado a partir de  $\Delta_f G_m^0(g) - \Delta_f G_m^0(cr)$

## 3.3. METIL BENZOATOS

### 3.3.1. Metil *p*-metilbenzoato

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>  
(CAS: 99-75-2)



#### 3.3.1.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.92.** Origem, purificação e análise de pureza do metil *p*-metilbenzoato

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Alfa-Aesar	MKBD6376	0.993	sublimação	0.9990	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

### 3.3.1.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.93.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil *p*-metilbenzoato

Ensaio	$T_{\text{fus}}(\text{onset}) / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{tr}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})$
1	305.14	20.39				
2	304.99	19.93				
3	305.02	20.42				
4	305.05	20.04				
5	305.22	20.27				
Média	$305.1 \pm 0.2$	$20.2 \pm 0.4$	$66.2 \pm 1.3$			
Literatura	$306.5 \pm 0.02^{\text{a}}$	$20.78 \pm 0.02^{\text{a}}$				
	$306.5^{\text{b}}$	$20.77^{\text{b}}$				
	$306.3^{\text{c}}$					
	$305.2\text{--}308.2^{\text{d}}$					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ e						
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ apresentados na tabela 3.96; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				305.94	$20.7 \pm 0.1$	$20.4 \pm 0.2$

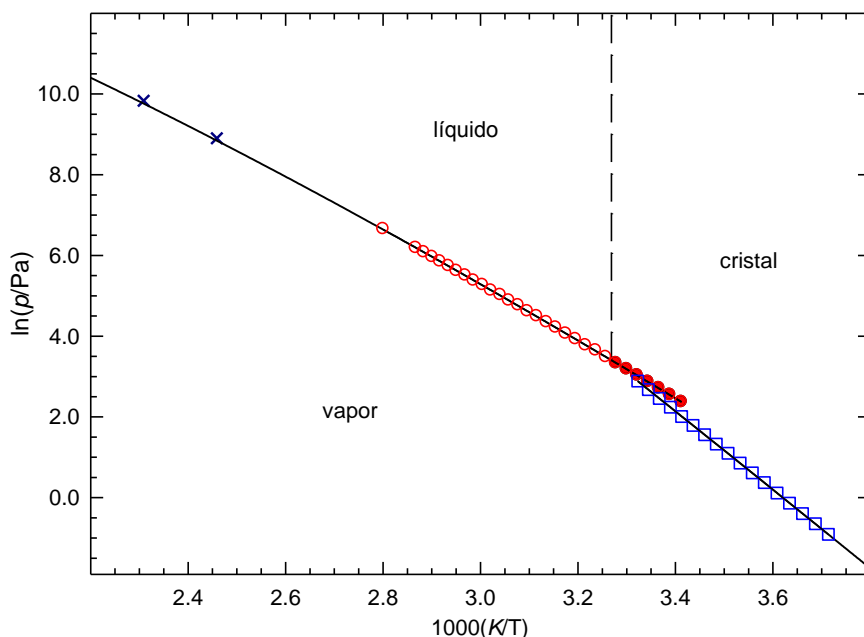
<sup>a</sup>Ref. [21]; <sup>b</sup>Ref. [22]; <sup>c</sup>Ref. [23]; <sup>d</sup>Ref. [20]

### 3.3.1.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.94.** Pressões de vapor do metil *p*-metilbenzoato determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p^{\text{b}}$
<i>Fase cristalina</i>											
1	269.27	0.40	0.1	4	281.08	1.84	0.2	7	293.04	7.45	-0.8
17	271.21	0.52	0.2	14	283.07	2.35	0.3	11	295.02	9.39	0.2
2	273.18	0.67	-0.4	5	285.08	3.00	0.6	8	297.03	11.67	-0.2
16	275.19	0.87	-0.4	13	287.05	3.77	0.1	10	299.02	14.51	-0.1
3	277.14	1.12	-0.2	6	289.04	4.75	-0.1	9	300.98	17.95	0.2
15	279.16	1.45	0.2	12	291.04	5.99	0.1				
<i>Fase líquida</i>											
46	293.03	10.66	0.0	19	312.95	50.65	-0.1	24	332.84	193.4	0.9
45	295.08	12.70	0.3	37	314.97	58.15	-0.7	32	334.91	216.2	-0.7
44	297.05	14.98	0.5	20	316.99	67.35	-0.3	25	336.82	245.4	0.4
43	299.04	17.55	0.1	36	318.90	76.85	-0.3	31	338.88	274.8	-0.6
42	301.03	20.57	0.1	21	320.95	89.45	0.9	26	340.75	310.0	0.5
41	303.00	24.04	0.1	35	322.94	100.9	-0.5	30	342.80	346.9	-0.2
40	305.03	27.84	-0.9	22	324.92	117.1	1.2	27	344.71	388.4	0.2
39	306.98	32.42	-0.6	34	326.96	132.0	-0.1	29	346.77	435.3	0.0
18	308.97	38.25	1.0	23	328.85	151.0	1.2	28	348.75	484.0	-0.4
38	310.97	43.40	-1.1	33	330.92	168.9	-0.7				

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 36, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Nos ensaios de 37 a 46, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 2, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.1 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$



**Figura 3.21.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o metil *p*-metilbenzoato. ○, eq. líquido-vapor; □, eq. cristal-vapor; ●, eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; X, ref. [23]; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 305.94$  K,  $p = 30.05$  Pa).

### 3.3.1.4. Capacidades caloríficas

A partir do valor da capacidade calorífica da fase cristalina estimada pelo método de contribuição de grupos desenvolvido por Domalski e Hearing [3],  $C_{p,m}^0(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) = 199.12 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , e utilizando a equação 3.6, estimou-se o valor  $\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^0(298.15 \text{ K}) = -30.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Os valores das contribuições utilizadas nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.95:

**Tabela 3.95.** Grupos e respectivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina

Grupo	$C_{p,m}^0(\text{cristal}) / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_\text{B}-(\text{H})\text{C}_\text{B2}$	20.13
$\text{C}_\text{B}-(\text{CO})\text{C}_\text{B2}$	-42.89
$\text{CO}-\text{C}_\text{B}-\text{O}$	43.75
$\text{O}-\text{CO}-\text{C}$	-6.00
$\text{C}-(\text{H})_3\text{C}$	67.45
$\text{C}_\text{B}-(\text{C})\text{C}_\text{B2}$	11.16

O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^0(298.15 \text{ K}) = -(74.6 \pm 7.5) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida.

### 3.3.1.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

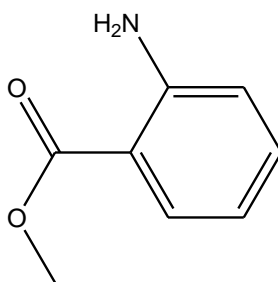
**Tabela 3.96.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil *p*-metilbenzoato, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
Fase cristalina (método estático)								
269.3–301.0	285.12 <sup>d</sup>	24.69 ± 0.01	3.00	80.6 ± 0.1		1.0000	30.6 <sup>e</sup>	0.003
	305.94 <sup>f</sup>	20.63 ± 0.01	30.05	80.0 ± 0.1				
	298.15	22.14 ± 0.01	13.22	80.2 ± 0.1	194.7 ± 0.3			
Fase líquida (método estático) <sup>g</sup>								
293.0–357.0	320.89 <sup>d</sup>	18.76 ± 0.01	88.37	57.8 ± 0.1		1.0000	(74.6 ± 7.5)	0.007
	305.94 <sup>f</sup>	20.63 ± 0.01	30.05	59.3 ± 0.1				
	298.15	21.62 ± 0.01	16.31	59.8 ± 0.2	128.1 ± 0.7			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{calc})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>incluindo líquido sobreaquecido.

### 3.3.2. Metil *o*-aminobenzoato

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>  
(CAS: 134-20-3)



#### 3.3.2.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.97.** Origem, purificação e análise de pureza do metil *o*-aminobenzoato

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	MKBB9412	0.9990	Não realizada	0.9990	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

### 3.3.2.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.98.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil o-aminobenzoato

Ensaio	$T_{\text{fus}}(\text{onset})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$
	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	294.13	17.92	
2	294.11	17.89	
3	294.08	17.96	
4	294.10	17.94	
5	294.09	17.88	
Média	$294.10 \pm 0.04$	$17.9 \pm 0.1$	$60.9 \pm 0.3$
Resultado da literatura	298.65 <sup>a</sup>		
	297– 298 <sup>b</sup>		
	297.6 <sup>c</sup>		
	297.0 <sup>d</sup>		

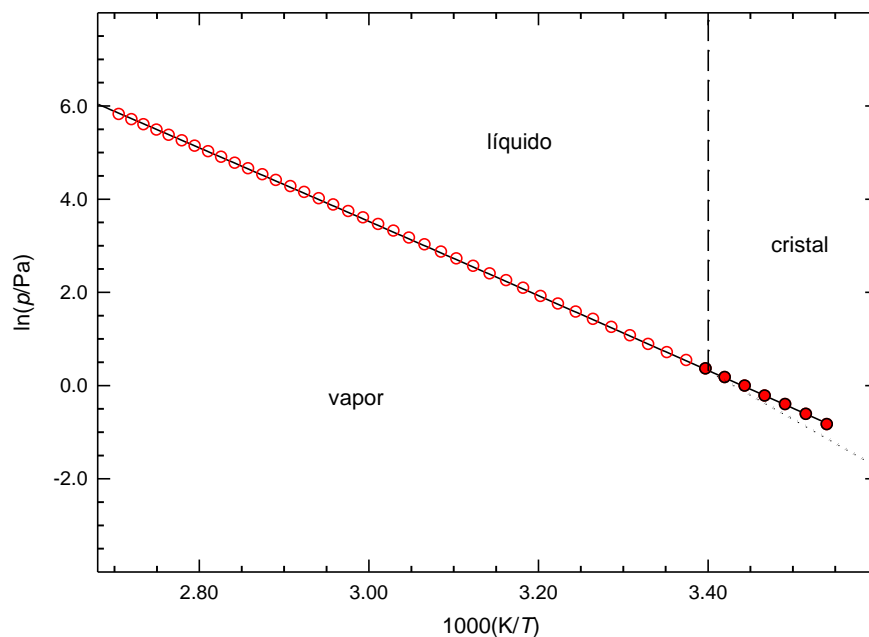
<sup>a</sup>Ref. [24]; <sup>b</sup>Ref. [25]; <sup>c</sup>Ref. [26]; <sup>d</sup>Ref. [20]

### 3.3.2.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.99.** Pressões de vapor do metil o-aminobenzoato determinadas pelo método estático.<sup>a</sup>

Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p^b$
<i>Fase líquida</i>											
37	282.39	0.43	-1.0	10	312.16	6.67	-1.4	2	341.91	62.22	0.8
36	284.37	0.53	0.5	11	314.17	7.96	-0.2	30	343.82	70.48	0.6
35	286.37	0.66	1.4	9	316.15	9.38	0.3	17	345.87	80.46	0.4
34	288.37	0.79	0.0	1	318.10	10.82	-1.0	29	347.76	90.95	0.4
33	290.34	0.97	1.7	8	320.10	12.73	-0.4	18	349.82	103.5	0.2
38	292.33	1.17	0.8	12	322.14	14.94	-0.1	28	351.76	116.6	-0.1
45	294.30	1.41	0.7	7	324.03	17.28	0.0	19	353.75	132.5	0.3
44	296.27	1.69	0.5	13	326.09	20.19	0.1	27	355.69	148.9	0.1
31	298.28	2.00	-1.1	6	328.05	23.41	0.3	20	357.70	168.1	0.0
39	300.26	2.38	-1.7	14	330.03	27.13	0.6	26	359.64	188.4	-0.2
40	302.21	2.87	-0.4	5	332.02	31.27	0.5	21	361.66	212.1	-0.2
32	304.21	3.43	-0.3	15	333.99	36.05	0.7	25	363.56	237.2	-0.2
41	306.24	4.09	-0.4	4	335.94	41.33	0.7	22	365.60	266.0	-0.5
42	308.16	4.77	-1.4	16	337.95	47.55	0.8	24	367.51	296.3	-0.5
43	310.16	5.68	-0.8	3	339.89	54.25	0.7	23	369.54	331.2	-0.9

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 30, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 2, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Nos ensaios de 31 a 45, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.1 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.22.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o metil o-aminobenzoato.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido – vapor.

### 3.3.2.4. Capacidades caloríficas

O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -(60.9 \pm 3.3)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida.

### 3.3.2.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de vaporização padrão

**Tabela 3.100.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil o-aminobenzoato, na fase líquida

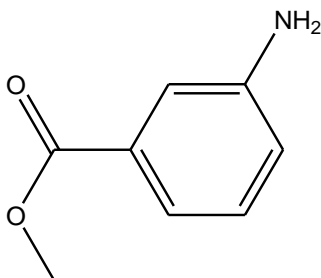
$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_l^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_l^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_l^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_l^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase líquida (método estático)<sup>d</sup></i>								
282.4–369.5	325.96 <sup>e</sup>	$23.08 \pm 0.03$	20.02	$66.0 \pm 0.1$				
	298.15	$26.82 \pm 0.04$	2.00	$67.7 \pm 0.1$	$137.1 \pm 0.7$	1.0000	$(60.9 \pm 3.3)$	0.008

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_l^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação Clarke-Glew; <sup>d</sup>incluindo líquido sobrearrefecido <sup>e</sup>temperatura média.



### 3.3.3. Metil *m*-aminobenzoato

$C_8H_9NO_2$   
(CAS: 4518-10-9)



#### 3.3.3.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.101.** Origem, purificação e análise de pureza do metil *m*-aminobenzoato

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Alfa-Aesar	10144330	0.993	sublimação	0.9980	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.3.3.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.102.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil *m*-aminobenzoato

Ensaio	$T_{fus}$ (onset) / K	$\Delta_{cr}^l H_m^o(T_{fus})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{cr}^l S_m^o(T_{fus})$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$T_{tr}$ / K	$\Delta_{cr}^l H_m^o(T_{tr})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{cr}^l H_m^o(298.15\text{ K})$ kJ·mol <sup>-1</sup>
1	325.32	17.82				
2	325.26	17.88				
3	325.28	17.81				
4	325.33	17.77				
5	325.22	17.78				
Média	325.3 ± 0.1	17.8 ± 0.1	54.7 ± 0.3			
Literatura	322.2–326.2 <sup>a</sup>					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{cr}^g H_m^o$ e $\Delta_{cr}^g H_m^o$ apresentados na tabela 3.105; $T_{tr}$ , temperatura do ponto triplo				324.57	17.2 ± 0.1	16.4 ± 0.1

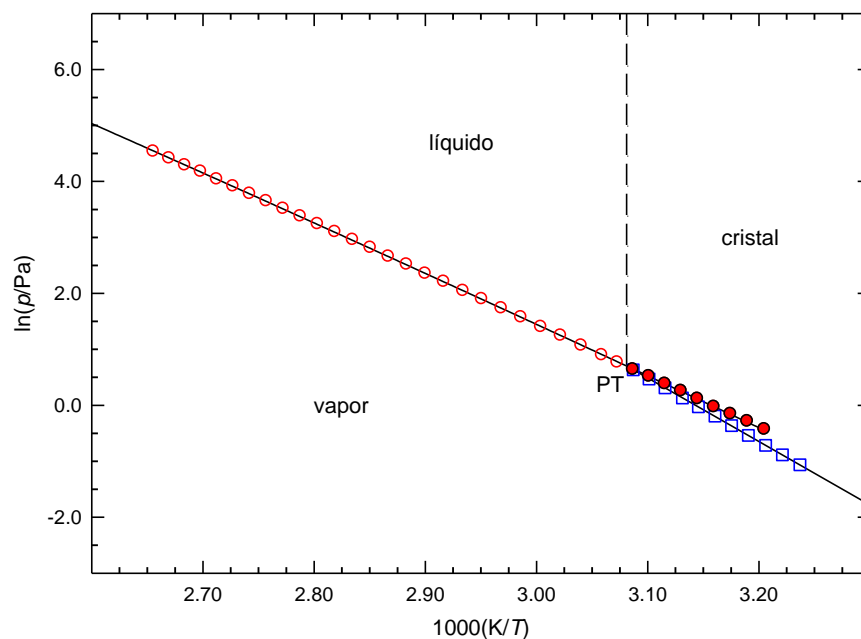
<sup>a</sup>Ref. [20]

### 3.3.3.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.103.** Pressões de vapor do metil *m*-aminobenzoato determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i> <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
1	308.94	0.35	-0.1	3	314.91	0.70	0.4	5	320.97	1.37	0.1
9	310.45	0.41	0.0	7	316.41	0.82	0.3	10	322.45	1.60	-0.2
2	311.91	0.49	-0.2	4	317.91	0.97	0.1	11	323.94	1.89	0.1
8	313.43	0.58	0.0	6	319.37	1.14	-0.4				
<i>Fase líquida</i>											
47	312.00	0.65	1.4	36	330.91	3.46	-0.3	30	354.75	22.09	0.7
46	313.50	0.75	1.4	13	332.87	4.05	-0.9	19	356.71	25.43	0.8
45	314.99	0.85	0.5	35	334.87	4.81	-0.2	29	358.71	29.23	0.7
44	316.48	0.97	-0.7	14	336.85	5.64	-0.2	20	360.70	33.49	0.6
42	317.96	1.12	0.0	34	338.87	6.66	0.3	28	362.68	38.25	0.3
41	319.46	1.29	0.6	15	340.81	7.71	-0.4	21	364.65	43.75	0.4
40	320.96	1.46	-0.2	33	342.84	9.08	0.2	27	366.65	49.87	0.2
39	322.45	1.67	-0.1	16	344.80	10.50	-0.3	22	368.63	56.52	-0.3
43	323.94	1.89	-1.1	32	346.81	12.36	0.8	26	370.62	64.95	0.6
38	325.43	2.15	-1.3	17	348.78	14.21	0.0	23	372.58	72.63	-0.8
37	326.91	2.44	-1.3	31	350.78	16.65	1.1	25	374.57	82.23	-1.0
12	328.90	2.90	-1.1	18	352.74	19.16	0.9	24	376.55	92.81	-1.3

<sup>a</sup>A medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025$  ( $p/\text{Pa}$ ). Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01$  K. <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.23.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o metil *m*-aminobenzoato.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor;  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 324.57$  K;  $p = 2.01$  Pa).

### 3.3.3.4. Capacidades caloríficas

Utilizou-se o método de contribuição de grupos desenvolvido por Domalski e Hearing [3] para estimar o valor da capacidade calorífica da fase cristalina  $C_{p,m}^o$  (cr, 298.15 K) = 181.8 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>. Este valor foi inserido na equação 3.6 conduzindo ao valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$  (298.15 K) = -28.0 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>. Os valores das contribuições de grupos utilizados nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.104:

**Tabela 3.104.** Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina

Grupo	$C_{p,m}^o$ (cristal) / J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
C <sub>B</sub> -(H)C <sub>B2</sub>	20.13
C <sub>B</sub> -(CO)C <sub>B2</sub>	-42.89
CO-C <sub>B</sub> -O	43.75
O-CO-C	-6.00
C-(H) <sub>3</sub> C	67.45
C <sub>B</sub> -(N)C <sub>B2</sub>	13.00
N-(H) <sub>2</sub> C <sub>B</sub>	26.00

O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o$  (298.15 K) = -(60.2 ± 7.9) J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida.

### 3.3.1.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

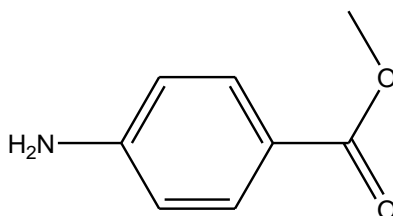
**Tabela 3.105.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil *m*-aminobenzoato, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
308.9–321.0	316.44 <sup>d</sup>	30.80 ± 0.01	8.2·10 <sup>-1</sup>	94.1 ± 0.1				
	324.57 <sup>f</sup>	29.18 ± 0.01	2.01	93.8 ± 0.1		1.0000	28.0 <sup>e</sup>	0.002
	298.15	34.47 ± 0.01	9.1·10 <sup>-2</sup>	94.6 ± 0.1	201.7 ± 0.3			
<i>Fase líquida (método estático)<sup>g</sup></i>								
312.0–376.6	344.28 <sup>d</sup>	26.33 ± 0.01	10.12	75.4 ± 0.1				
	324.57 <sup>f</sup>	29.18 ± 0.01	2.01	76.6 ± 0.1		1.0000	(60.2 ± 7.9)	0.008
	298.15	33.10 ± 0.01	1.6·10 <sup>-1</sup>	78.2 ± 0.1	151.3 ± 0.3			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{calc})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>incluindo líquido sobrearrefecido.

### 3.3.4. Metil *p*-aminobenzoato

$C_8H_9NO_2$   
(CAS: 619-45-4)



#### 3.3.4.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.106.** Origem, purificação e análise de pureza do metil *p*-aminobenzoato

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Alfa-Aesar	10130315	0.9960	sublimação	0.9986	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.3.4.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.107.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil *p*-aminobenzoato.

Ensaio	$T_{fus}$ (onset) / K	$\Delta_{cr}^l H_m^o(T_{fus})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{cr}^l S_m^o(T_{fus})$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$T_{tr}$ / K	$\Delta_{cr}^l H_m^o(T_{tr})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{cr}^l H_m^o(298.15\text{ K})$ kJ·mol <sup>-1</sup>
1	384.19	24.60				
2	384.24	24.87				
3	384.28	25.03				
4	384.02	24.96				
5	384.19	24.92				
Média	384.2 ± 0.2	24.9 ± 0.3	64.8 ± 0.8			
Literatura	385.1 <sup>a</sup> 385.1 <sup>b</sup> 383.2–384.2 <sup>c</sup>	22.55 <sup>a</sup>				
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{cr}^g H_m^o$ e $\Delta_f^g H_m^o$ apresentados na tabela 3.110; $T_{tr}$ , temperatura do ponto triplo				381.10	25.3 ± 0.2	19.4 ± 0.2

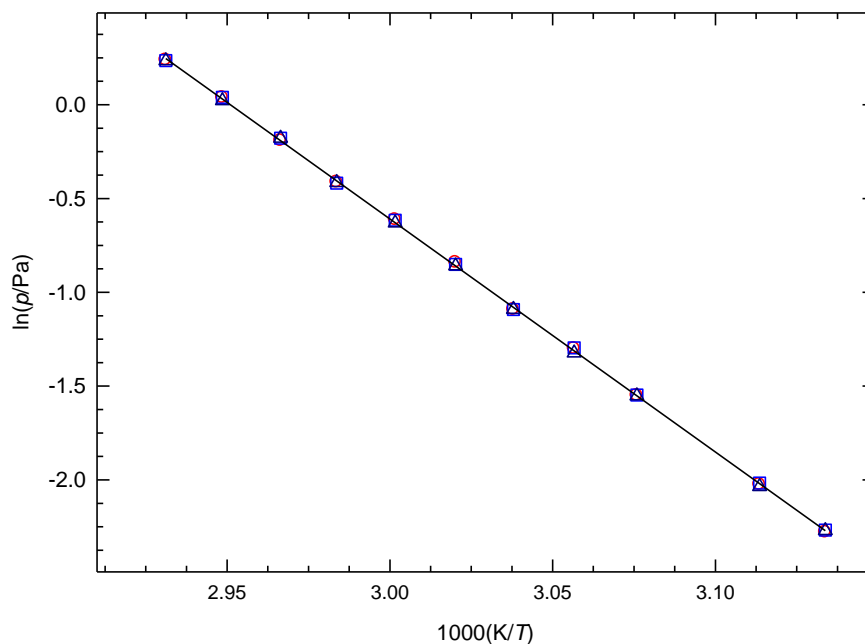
<sup>a</sup>Ref. [27]; <sup>b</sup>Ref. [28]; <sup>c</sup>Ref. [20]

### 3.3.4.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.108.** Pressões de vapor de sublimação do metil *p*-aminobenzoato determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

$T/K$	$t/s$	orifícios	$m/mg$			$p/Pa$			
			$m_p$	$m_m$	$m_g$	$p_p$	$p_m$	$p_g$	$p_{média}$
319.10	21880	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	3.35	5.23	7.42	0.102	0.104	0.103	0.103
321.17	21880	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	4.36	6.78	9.58	0.132	0.133	0.131	0.132
325.11	18027	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	5.67	8.77	12.44	0.212	0.213	0.212	0.212
327.16	18027	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	7.35	11.38	15.95	0.272	0.274	0.266	0.271
329.17	18027	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	9.14	14.07	20.15	0.336	0.336	0.336	0.336
331.11	14974	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	9.48	14.49	20.47	0.431	0.427	0.424	0.427
333.16	14974	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	12.03	18.50	26.25	0.542	0.540	0.533	0.538
335.16	14974	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	14.85	22.73	32.59	0.663	0.659	0.660	0.661
337.11	11130	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	13.37	20.91	29.76	0.826	0.837	0.837	0.833
339.15	11130	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	16.98	26.24	37.12	1.038	1.040	1.023	1.034
341.17	11130	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	20.95	32.19	45.96	1.269	1.266	1.264	1.266

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01$  K,  $u(p) = \pm 0.01$  Pa. Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.

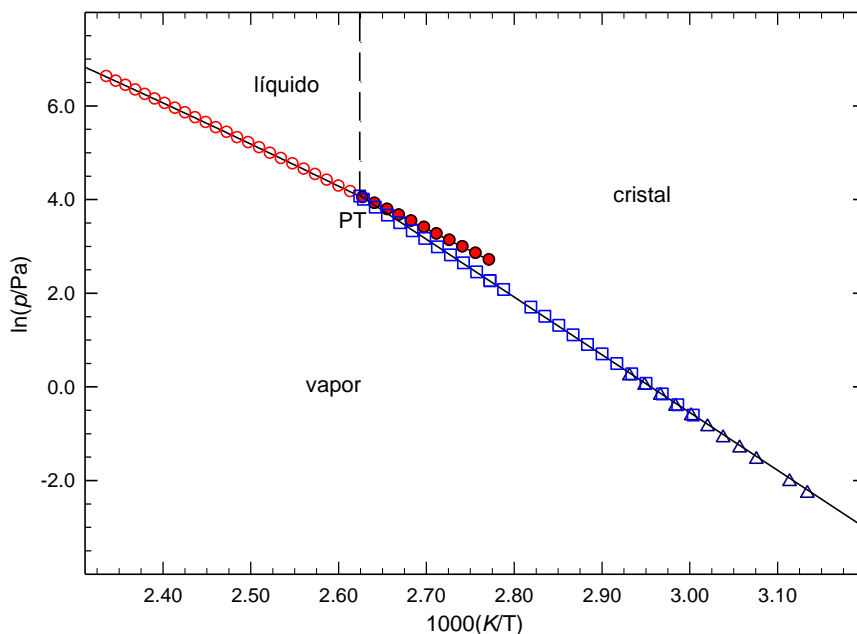


**Figura 3.24.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o metil *p*-aminobenzoato. ○, orifícios pequenos; □, orifícios médios; △, orifícios grandes.

**Tabela 3.109.** Pressões de vapor do metil *p*-aminobenzoato determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	T/K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensai	T/K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	T/K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i> <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
11	332.89	0.55	-2.1	16	350.78	3.73	1.3	23	368.65	19.90	-0.1
12	334.88	0.68	-2.2	6	352.76	4.51	0.9	19	370.62	23.84	0.4
10	336.87	0.86	-0.7	5	354.74	5.51	1.4	22	372.61	28.01	-1.1
13	338.97	1.08	-0.7	4	358.71	8.01	0.7	20	374.59	33.33	-0.9
9	340.85	1.32	-0.3	3	360.71	9.66	0.6	21	376.56	39.25	-1.6
14	342.84	1.65	0.7	2	360.71	9.67	0.7	24	378.54	46.45	-1.7
8	344.81	2.03	1.0	17	362.69	11.67	0.9	25	380.50	55.00	-1.3
15	346.80	2.47	0.4	1	364.68	14.16	1.9				
7	348.79	3.04	1.0	18	366.66	16.75	0.7				
<i>Fase líquida</i>											
60	360.71	14.84	-0.1	26	384.48	72.01	-0.2	41	408.22	279.2	0.2
59	362.71	17.08	-0.3	30	386.47	81.40	0.0	51	410.22	309.3	-0.1
58	364.69	19.65	-0.3	27	388.44	92.08	0.4	42	412.18	343.3	0.2
57	366.68	22.60	-0.1	29	390.42	103.2	0.0	50	414.17	378.7	-0.1
56	368.66	25.85	-0.3	28	392.39	115.5	-0.3	43	416.14	419.9	0.2
37	370.62	29.72	0.4	55	394.41	129.5	-0.6	49	418.12	462.2	0.0
36	372.62	34.02	0.6	38	396.36	144.9	-0.4	44	420.09	509.9	0.1
35	374.60	38.64	0.2	54	398.31	163.0	0.3	48	422.06	560.1	-0.1
34	376.44	43.69	0.5	39	400.31	182.0	0.2	45	424.02	616.7	0.1
33	378.52	49.72	0.1	53	402.32	202.0	-0.4	47	426.02	677.0	-0.1
32	380.50	56.42	0.2	40	404.28	226.3	0.2	46	428.01	747.1	0.4
31	382.51	63.89	0.0	52	406.29	249.8	-0.7				

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 29, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Nos ensaios de 30 a 60, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 2, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.1 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.25.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o metil *p*-aminobenzoato.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor (método estático);  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor;  $\triangle$ , eq. cristal-vapor (método efusão – valores médios); PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 381.10 \text{ K}$ ;  $p = 58.63 \text{ Pa}$ ).

### 3.3.4.4. Capacidades caloríficas

A partir do valor da capacidade calorífica da fase cristalina estimada pelo método de contribuição de grupos [3] (apresentados na tabela 3.104),  $C_{p,m}^o(\text{cr}) = 181.8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , utilizou-se a equação 3.6 para estimar o valor  $\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -28.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -(98.8 \pm 3.8) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida.

### 3.3.4.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

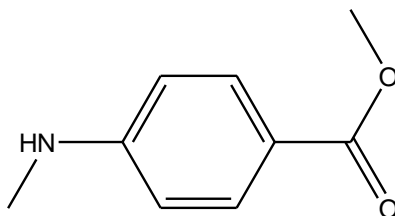
**Tabela 3.110.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil *p*-aminobenzoato, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}$	$s^c$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
Fase cristalina (método de efusão)								
319.1–341.2	330.14 <sup>d</sup>	34.26 ± 0.03	3.8·10 <sup>-1</sup>	103.3 ± 0.3		0.9999	28.0 <sup>e</sup>	0.008
	298.15	41.00 ± 0.03	6.6·10 <sup>-3</sup>	104.2 ± 0.3	212.0 ± 1.0			
Fase cristalina (método estático)								
332.9–380.5	356.70 <sup>d</sup>	28.56 ± 0.01	6.57	101.7 ± 0.2		0.9999	28.0 <sup>e</sup>	0.012
	381.10 <sup>f</sup>	23.58 ± 0.01	58.63	101.1 ± 0.2				
	298.15	40.72 ± 0.02	7.4·10 <sup>-3</sup>	103.4 ± 0.2	210.0 ± 0.7			
Fase líquida (método estático) <sup>g</sup>								
360.7–428.0	394.36 <sup>d</sup>	21.79 ± 0.01	130.0	74.5 ± 0.1		1.0000	(98.8 ± 3.8)	0.003
	381.10 <sup>f</sup>	23.58 ± 0.02	58.63	75.8 ± 0.1				
	298.15	35.91 ± 0.01	5.1·10 <sup>-2</sup>	84.0 ± 0.1	161.3 ± 0.3			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr,l}}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>incluindo líquido sobrearrefecido.

### 3.3.5. Metil *p*-(metilamino)benzoato

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>  
(CAS: 18358-63-9)



#### 3.3.5.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.111.** Origem, purificação e análise de pureza do metil *p*-(metilamino)benzoato

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Alfa-Aesar	10147546	0.9960	sublimação	0.9985	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.3.5.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.112.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil *p*-(metilamino)benzoato

Ensaio	$T_{\text{fus}} (\text{onset}) / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{tr}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})$
1	365.97	27.373				
2	366.07	27.563				
3	366.02	27.453				
4	365.86	27.313				
5	365.91	27.533				
Média	$366.0 \pm 0.2$	$27.5 \pm 0.2$	$75.1 \pm 0.6$			
Literatura	$365.2\text{--}370.2^{\text{a}}$					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ e $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ apresentados na tabela 3.116; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				365.38	$28.2 \pm 0.3$	$23.7 \pm 0.3$

<sup>a</sup>Ref. [20];

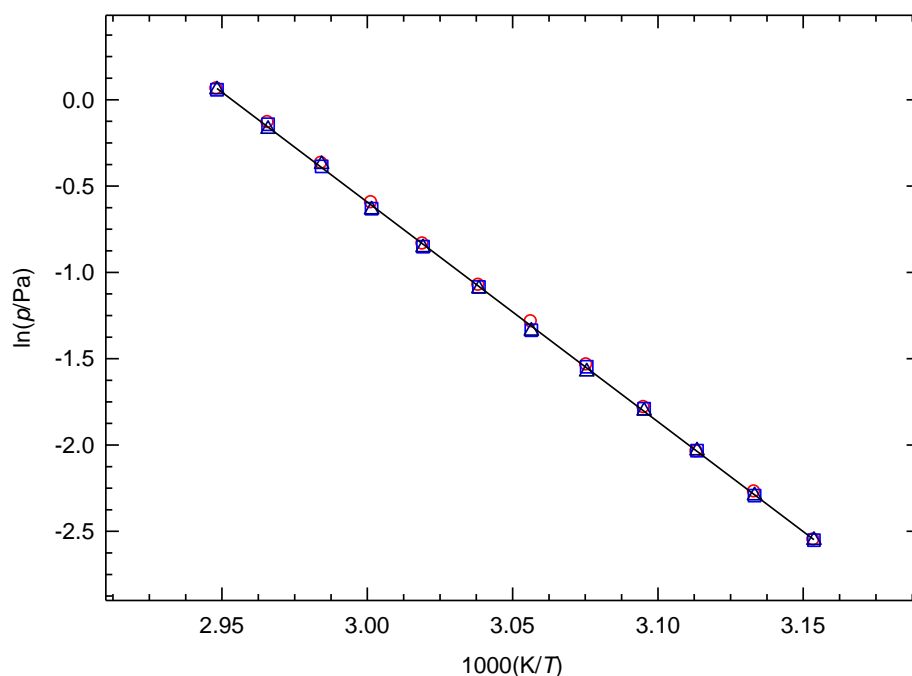


### 3.3.5.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.113.** Pressões de vapor de sublimação do metil *p*-(metilamino)benzoato determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

<i>T</i> /K	<i>t</i> /s	orifícios	<i>m</i> /mg			<i>p</i> /Pa			
			<i>m</i> <sub>p</sub>	<i>m</i> <sub>m</sub>	<i>m</i> <sub>g</sub>	<i>p</i> <sub>p</sub>	<i>p</i> <sub>m</sub>	<i>p</i> <sub>g</sub>	<i>p</i> <sub>média</sub>
317.09	23114	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	2.84	4.37	6.24	0.078	0.078	0.078	0.078
319.16	23114	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	3.78	5.72	8.22	0.103	0.101	0.101	0.102
321.19	23114	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	4.80	7.43	10.65	0.130	0.131	0.131	0.131
323.08	20780	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	5.41	8.31	11.71	0.168	0.167	0.165	0.167
325.15	20780	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	7.02	10.71	14.97	0.215	0.213	0.207	0.212
327.18	20780	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	9.09	13.31	19.00	0.276	0.263	0.262	0.267
329.12	15285	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	8.03	12.27	17.33	0.341	0.338	0.335	0.338
331.22	15285	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	10.28	15.66	22.40	0.433	0.427	0.425	0.428
333.17	15285	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	13.20	19.64	27.97	0.550	0.532	0.529	0.537
335.09	10523	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	11.09	16.85	24.24	0.691	0.680	0.688	0.686
337.17	10523	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	14.18	21.71	30.35	0.875	0.868	0.844	0.862
339.18	10523	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	17.41	26.71	38.24	1.064	1.060	1.061	1.062

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01$  K,  $u(p) = \pm 0.01$  Pa. Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.

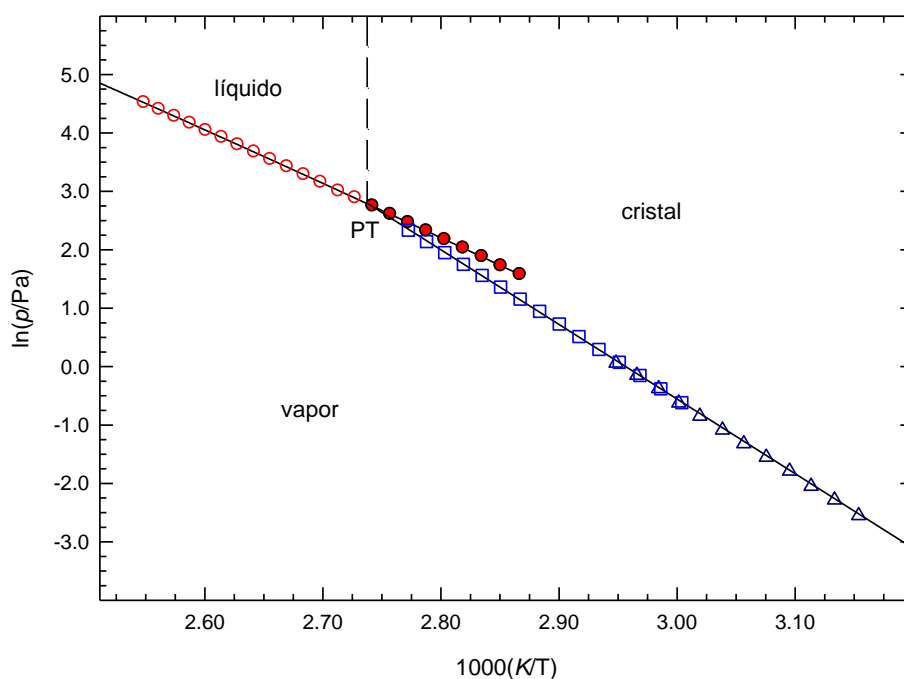


**Figura 3.26.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para metil *p*-(metilamino)benzoato. ○, orifícios pequenos; □, orifícios médios; △, orifícios grandes.

**Tabela 3.114.** Pressões de vapor do metil *p*-(metilamino)benzoato determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i> <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
12	338.87	1.08	0.2	10	346.80	2.57	1.1	8	354.74	5.75	-0.6
1	340.85	1.34	0.2	3	348.79	3.17	1.1	5	356.73	7.03	-0.5
11	342.84	1.67	0.6	9	350.81	3.90	0.8	7	358.71	8.50	-1.1
2	344.80	2.07	0.8	4	352.76	4.77	0.9	6	360.69	10.33	-1.1
<i>Fase líquida</i>											
28	348.77	4.82	0.1	20	364.65	15.61	0.4	18	380.51	44.46	-0.3
27	350.76	5.60	-0.3	13	366.64	17.98	0.7	17	382.47	50.44	0.1
26	352.75	6.55	0.2	29	368.54	20.15	-1.0	31	384.46	56.82	-0.3
25	354.74	7.60	0.1	14	370.60	23.41	0.1	35	386.45	64.35	0.0
24	356.72	8.76	-0.4	19	372.58	26.69	0.0	32	388.41	72.41	0.0
23	358.69	10.17	0.1	15	374.55	30.49	0.3	34	390.40	81.50	0.0
21	360.67	11.73	0.0	30	376.53	34.59	0.0	33	392.35	91.54	0.1
22	362.66	13.51	-0.1	16	378.50	39.35	0.3				

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 30, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.27.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o metil *p*-(metilamino)benzoato.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor (método estático);  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor;  $\Delta$ , eq. cristal-vapor (método efusão – valores médios); PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 365.38 \text{ K}$ ;  $p = 16.39 \text{ Pa}$ ).

### 3.3.5.4. Capacidades caloríficas

O valor  $C_{p,m}^o(\text{cr}) = 173.28 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi estimado por um método de contribuição de grupos [3] e introduzido na equação 3.6, dando origem ao valor  $\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -26.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Os valores das contribuições de grupos utilizados nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.115:

**Tabela 3.115.** Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina

Grupo	$C_{p,m}^o(\text{cristal}) / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_B\text{-(H)C}_{B2}$	20.13
$\text{C}_B\text{-(CO)C}_{B2}$	-42.89
$\text{CO-C}_B\text{-O}$	43.75
$\text{O-CO-C}$	-6.00
$\text{C-(H)}_3\text{C}$	67.45
$\text{C}_B\text{-(N)C}_{B2}$	13.00
$\text{N-(H)CC}_B$	-50.00

O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -(93.4 \pm 6.2) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida.

### 3.3.5.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

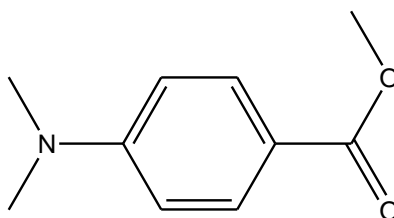
**Tabela 3.116.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil *p*-(metilamino)benzoato, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$p(\theta)^{\text{a}}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}C_{p,\text{m}}^{\text{o}}$	$s^c$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
Fase cristalina (método de efusão)								
317.1–339.2	328.14 <sup>d</sup>	34.67 ± 0.04	3.0·10 <sup>-1</sup>	105.9 ± 0.4		0.9998	27.0 <sup>e</sup>	0.011
	298.15	41.22 ± 0.04	6.0·10 <sup>-3</sup>	106.7 ± 0.4	219.6 ± 1.4			
Fase cristalina (método estático)								
338.9–360.7	346.80 <sup>df</sup>	30.50 ± 0.01	2.55	105.9 ± 0.3		0.9999	27.0 <sup>e</sup>	0.009
	365.38 <sup>f</sup>	26.48 ± 0.02	16.39	105.4 ± 0.3				
	298.15	41.18 ± 0.04	6.1·10 <sup>-3</sup>	107.2 ± 0.3	221.4 ± 1.0			
Fase líquida (método estático) <sup>g</sup>								
348.8–392.4	370.56 <sup>d</sup>	25.77 ± 0.01	23.31	76.8 ± 0.1		1.0000	(93.4 ± 6.2)	0.003
	365.38 <sup>f</sup>	26.48 ± 0.02	16.39	77.2 ± 0.1				
	298.15	36.44 ± 0.01	4.1·10 <sup>-3</sup>	83.5 ± 0.1	157.8 ± 0.3			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr,l}}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação Clarke -Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>incluindo líquido sobreaquecido.

### 3.3.6. Metil *p*-(dimetilamino)benzoato

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>  
(CAS: 1202-25-1)



#### 3.3.6.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.117.** Origem, purificação e análise de pureza do metil *p*-(dimetilamino)benzoato

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Alfa-Aesar	10118237	0.997	sublimação	0.9990	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.3.6.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.118.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil *p*-(dimetilamino)benzoato

Ensaio	$T_{\text{fus}}$ (onset) / K	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	371.25	23.48				
2	371.31	23.47				
3	371.30	23.35				
4	371.29	23.47				
5	371.30	23.44				
Média	$371.3 \pm 0.1$	$23.4 \pm 0.1$	$63.0 \pm 0.3$			
Literatura	371.8 <sup>a</sup> 371.7 <sup>b</sup> 371.2–375.2 <sup>c</sup>	26.07 <sup>a</sup>				
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ apresentados na tabela 3.122; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				368.35	$23.8 \pm 0.2$	$19.9 \pm 0.2$

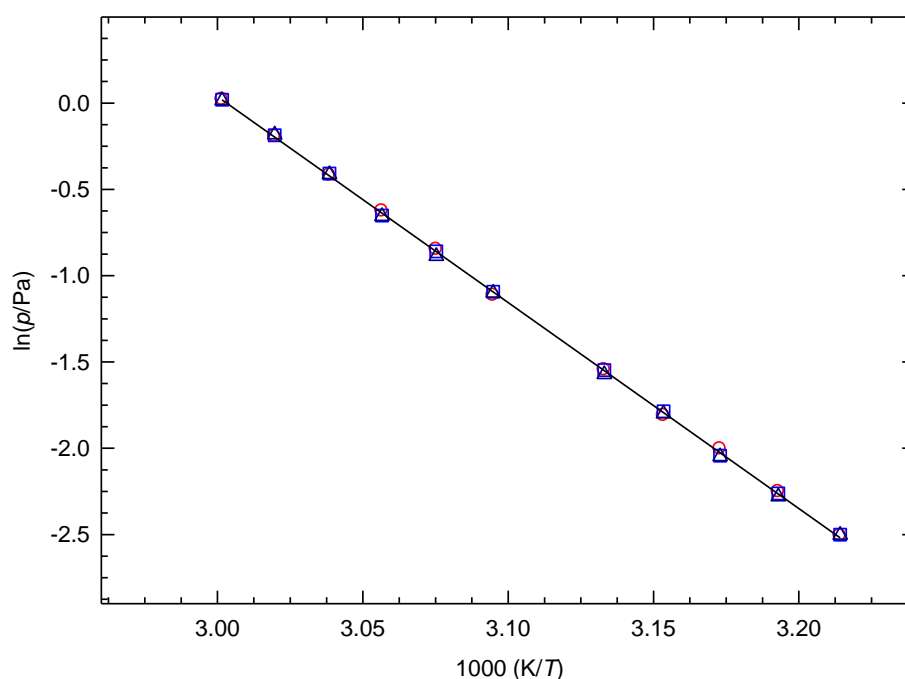
<sup>a</sup>Ref. [12]; <sup>b</sup>Ref. [27]; <sup>c</sup>Ref. [20]

### 3.3.6.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.119.** Pressões de vapor de sublimação do metil *p*-(dimetilamino)benzoato determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

$T/K$	$t/s$	orifícios	$m/mg$			$p/Pa$			
			$m_p$	$m_m$	$m_g$	$p_p$	$p_m$	$p_g$	$p_{média}$
311.12	22091	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	2.97	4.61	6.55	0.082	0.082	0.082	0.082
313.19	22091	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	3.87	5.91	8.35	0.105	0.104	0.102	0.104
315.17	22091	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	5.00	7.41	10.55	0.135	0.130	0.129	0.131
317.11	19094	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	5.10	8.07	11.33	0.164	0.168	0.165	0.166
319.18	19094	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	6.71	10.34	14.52	0.213	0.213	0.208	0.211
323.12	14504	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	7.70	12.14	17.16	0.328	0.335	0.333	0.332
325.18	14504	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	10.15	15.49	21.68	0.428	0.424	0.412	0.421
327.16	14504	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	12.80	19.20	27.37	0.535	0.521	0.519	0.525
329.11	10508	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	11.10	17.28	24.48	0.659	0.665	0.662	0.662
331.17	10508	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	14.02	21.77	31.47	0.824	0.830	0.833	0.829
333.16	10508	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	17.53	26.98	38.40	1.021	1.020	1.015	1.019

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01$  K,  $u(p) = \pm 0.01$  Pa. Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices *p*, *m*, *g*, respetivamente.



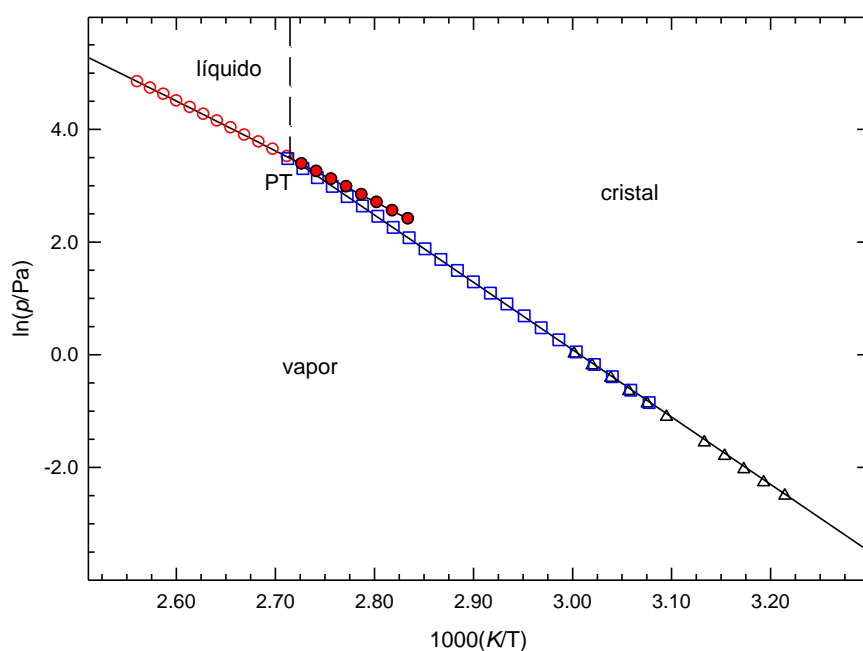
**Figura 3.28.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o metil *p*-(dimetilamino)benzoato. ○, orifícios pequenos; □, orifícios médios; △, orifícios grandes.

**Tabela 3.120.** Pressões de vapor do metil *p*-(dimetilamino)benzoato determinadas pelo método estático.<sup>a</sup>

Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i> <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
17	324.96	0.43	-1.9	21	340.86	2.46	1.2	14	356.72	11.68	11.68
1	326.93	0.53	-2.2	5	342.81	2.98	0.5	9	358.69	14.03	14.03
18	328.93	0.68	-0.5	22	344.83	3.65	0.4	13	360.68	16.58	16.58
2	330.90	0.84	-0.4	6	346.78	4.47	1.2	10	362.67	19.87	19.87
19	332.91	1.05	0.0	16	348.79	5.42	0.7	12	364.65	23.18	23.18
3	334.88	1.30	0.2	7	350.75	6.55	0.6	11	366.61	27.25	27.25
20	336.89	1.61	0.3	15	352.74	7.99	1.4	23	368.66	32.55	32.55
4	338.85	1.99	0.9	8	354.73	9.60	0.8				
<i>Fase líquida</i>											
43	352.78	11.05	-0.2	36	366.67	29.28	0.1	30	380.52	70.58	0.0
42	354.77	12.76	-0.3	35	368.66	33.41	0.2	25	382.50	79.72	0.2
41	356.75	14.75	0.0	34	370.64	37.97	0.0	29	384.49	89.49	-0.1
40	358.73	16.97	0.0	33	372.62	43.21	0.2	26	386.42	100.6	0.3
39	360.72	19.53	0.1	32	374.62	48.85	-0.3	28	388.46	112.6	-0.4
38	362.70	22.36	0.0	31	376.56	55.53	0.4	27	390.44	125.9	-0.5
37	364.68	25.63	0.2	24	378.53	62.70	0.3				

<sup>a</sup>A medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025$

(*p*/Pa). Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01$  K. <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.29.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o metil *p*-(dimetilamino)benzoato.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor (método estático);  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor;  $\triangle$ , eq. cristal-vapor (método efusão – valores médios); PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 368.35$  K;  $p = 32.69$  Pa).

### 3.3.6.4. Capacidades caloríficas

O valor  $C_{p,m}^o(\text{cr}) = 254.23 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi estimado pelo método de contribuição de grupos desenvolvido por Domalski e Hearing [3], que introduzido na equação 3.6 conduziu ao valor  $\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -39.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Os valores das contribuições de grupos utilizados nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.121:

**Tabela 3.121.** Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina

Grupo	$C_{p,m}^o(\text{cristal}) / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_B\text{-(H)}\text{C}_{B2}$	20.13
$\text{C}_B\text{-(CO)}\text{C}_{B2}$	-42.89
$\text{CO-C}_B\text{-O}$	43.75
$\text{O-CO-C}$	-6.00
$\text{C-(H)}_3\text{C}$	67.45
$\text{C}_B\text{-(N)}\text{C}_{B2}$	13.00
$\text{C-(H)}_3\text{N}$	67.45
$\text{N-(C)}_2\text{C}_B$	-36.50

O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -(94.9 \pm 5.8) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida.

### 3.3.6.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

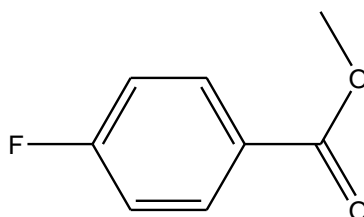
**Tabela 3.122.** Propriedades termodinâmicas obtidas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressões de vapor do metil *p*-(dimetilamino)benzoato, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}C_{p,\text{m}}^{\text{o}}$	$s^c$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
Fase cristalina (método de efusão)								
311.1-333.2	322.14 <sup>d</sup>	34.06 ± 0.03	3.0·10 <sup>-1</sup>	99.1 ± 0.3		0.9999	39.0 <sup>e</sup>	0.010
	298.15	38.95 ± 0.03	1.5·10 <sup>-2</sup>	100.1 ± 0.3	205.1 ± 1.0			
Fase cristalina (método estático)								
325.0-368.7	346.81 <sup>d</sup>	28.91 ± 0.01	4.42	99.0 ± 0.2		0.9999	39.0 <sup>e</sup>	0.015
	368.35 <sup>f</sup>	24.58 ± 0.02	32.69	98.1 ± 0.2				
	298.15	38.87 ± 0.03	1.6·10 <sup>-2</sup>	100.9 ± 0.2	208.0 ± 0.7			
Fase líquida (método estático) <sup>g</sup>								
352.8-390.4	371.61 <sup>d</sup>	24.14 ± 0.01	40.45	74.0 ± 0.1		1.0000	(94.9 ± 5.8)	0.005
	368.35 <sup>f</sup>	24.58 ± 0.02	32.69	74.3 ± 0.1				
	298.15	34.73 ± 0.01	8.2·10 <sup>-2</sup>	81.0 ± 0.1	155.2 ± 0.3			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr,l}}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>incluindo líquido sobreaquecido.

### 3.3.7. Metil *p*-Fluorobenzoato

$C_8H_7FO_2$   
(CAS: 403-33-8)



#### 3.3.7.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.123.** Origem, purificação e análise de pureza do metil *p*-fluorobenzoato.

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	MKBC8423V	0.9990	Não realizada	0.9990	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.3.7.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.124.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil *p*-fluorobenzoato.

Ensaio	$T_{fus}$ (onset)	$\Delta_{cr}^l H_m^o(T_{fus})$	$\Delta_{cr}^l S_m^o(T_{fus})$
	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	273.72	15.40	
2	273.68	15.53	
3	273.71	15.34	
4	273.71	15.45	
5	273.68	15.37	
Média	$273.70 \pm 0.04$	$15.4 \pm 0.2$	$56.3 \pm 0.7$

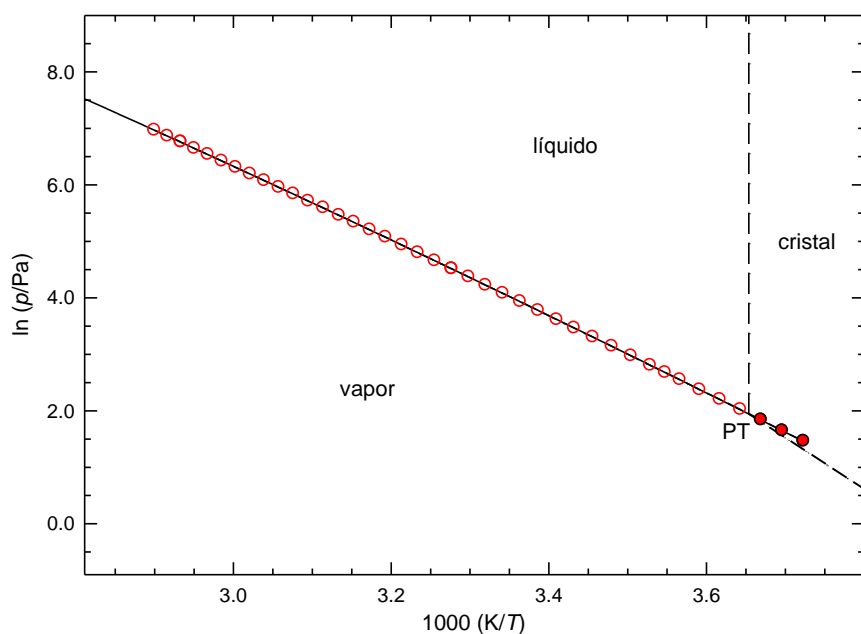


### 3.3.7.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.125.** Pressões de vapor do metil *p*-fluorobenzoato determinadas pelo método estático.<sup>a</sup>

Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i> <sup>b</sup>
<i>Fase líquida</i>											
27	268.58	4.31	-0.2	9	295.27	43.53	-0.1	3	321.11	268.5	0.5
28	270.54	5.18	-0.2	16	297.28	51.03	0.3	35	323.09	301.5	-0.4
29	272.52	6.28	0.3	10	299.22	59.05	0.2	4	325.07	343.3	0.3
30	274.49	7.54	0.3	17	301.21	68.15	-0.3	36	327.04	384.8	-0.3
31	276.46	9.02	0.2	11	303.17	78.95	0.1	5	329.03	434.2	-0.2
32	278.44	10.71	-0.4	18	305.16	91.21	0.1	37	331.00	487.5	-0.3
33	280.40	12.79	0.0	19	305.16	91.07	0.0	6	332.99	549.0	-0.1
34	281.87	14.51	-0.1	12	307.18	105.1	-0.1	38	334.97	614.2	-0.3
21	283.38	16.50	-0.3	20	309.20	120.9	-0.2	7	336.95	690.4	0.1
22	285.35	19.50	-0.3	13	311.15	138.8	0.1	39	338.92	768.1	-0.2
23	287.34	23.14	0.2	1	313.16	159.4	0.3	8	340.90	861.2	0.3
24	289.34	27.19	0.0	14	315.12	181.7	0.3	40	340.90	862.7	0.5
25	291.34	31.90	-0.2	2	317.15	208.0	0.4	41	342.87	954.6	-0.1
26	293.24	37.02	-0.4	15	319.07	234.9	0.2	42	344.85	1061	-0.2

<sup>a</sup>A medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 2, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.1 + 0.0025$  ( $p/\text{Pa}$ ). Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01$  K. <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.30.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o metil *p*-fluorobenzoato.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; PT, ponto triplo.

### 3.3.7.4. Capacidades caloríficas

O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -(71.4 \pm 1.4)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida.

### 3.3.7.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de vaporização padrão

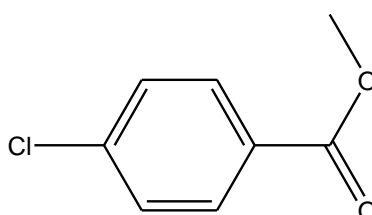
**Tabela 3.126.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil *p*-fluorobenzoato, na fase líquida.

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_l^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_l^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_l^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_l^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase líquida (método estático)<sup>d</sup></i>								
268.6–344.8	306.72 <sup>e</sup>	$17.57 \pm 0.01$	101.8	$55.4 \pm 0.1$		1.0000	$(71.4 \pm 1.4)$	0.003
	298.15	$18.64 \pm 0.01$	54.25	$56.0 \pm 0.1$	$125.3 \pm 0.3$			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_l^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>Incluindo líquido sobreaquecido; <sup>e</sup>temperatura média.

### 3.3.8. Metil *p*-clorobenzoato

$\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_2$   
(CAS: 1126-46-1)



#### 3.3.8.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.127.** Origem, purificação e análise de pureza do metil *p*-clorobenzoato

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Alfa-Aesar	S73813-139	0.9960	sublimação	0.9985	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

### 3.3.8.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.128.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil *p*-clorobenzoato.

Ensaio	$T_{\text{fus}} (\text{onset}) / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	315.30	21.40				
2	315.09	21.47				
3	314.93	21.64				
4	315.08	21.28				
5	315.13	21.38				
6	315.22	20.85				
Média	$315.1 \pm 0.1$	$21.3 \pm 0.3$	$67.6 \pm 1.0$			
Literatura	$315.2\text{--}317.2^{\text{a}}$					

Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  e  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  apresentados na tabela 3.131;  $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo

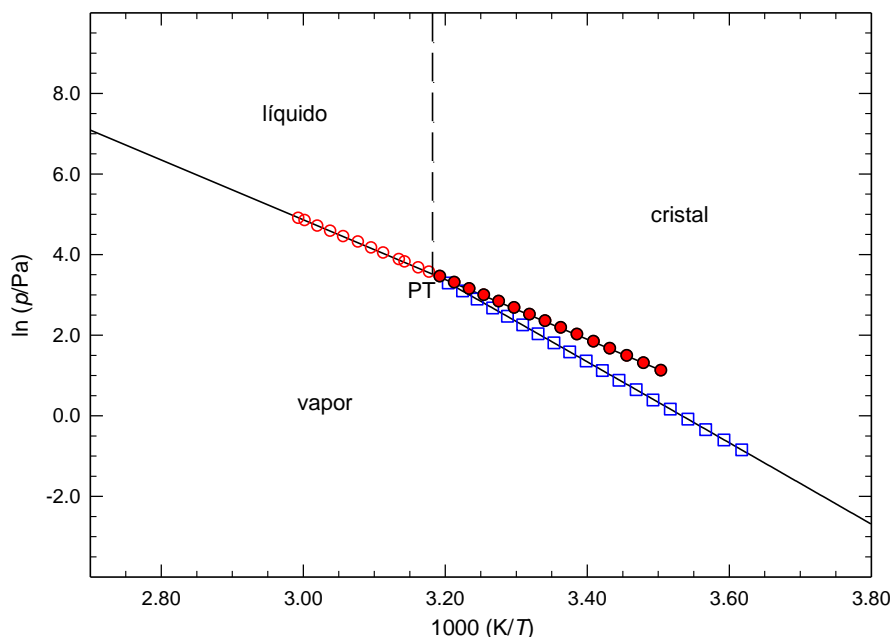
<sup>a</sup>Ref. [20]

### 3.3.8.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.129.** Pressões de vapor do metil *p*-clorobenzoato determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p^{\text{b}}$
<i>Fase cristalina</i>											
1	276.44	0.43	0.7	15	290.31	2.42	-0.7	8	304.18	11.81	0.2
18	278.37	0.55	0.0	5	292.30	3.08	-0.1	11	306.12	14.52	0.0
2	280.36	0.71	-0.2	14	294.26	3.89	0.3	9	308.18	18.15	0.4
17	282.35	0.92	0.4	6	296.29	4.89	-0.2	10	310.15	22.20	0.0
3	284.34	1.18	0.3	13	298.24	6.11	-0.1	19	312.09	27.04	-0.4
16	286.32	1.48	-1.5	7	300.23	7.65	0.1				
4	288.29	1.91	0.0	12	302.21	9.56	0.5				
<i>Fase líquida</i>											
46	285.30	3.01	-0.1	37	303.18	14.28	-0.1	29	318.88	47.55	0.1
45	287.31	3.63	0.0	36	305.19	16.78	-0.1	21	321.14	55.85	0.0
44	289.27	4.36	0.5	35	307.17	19.59	-0.4	28	322.90	63.43	0.4
43	291.28	5.20	0.1	34	309.12	22.91	0.1	22	324.86	73.27	1.2
42	293.26	6.18	-0.2	33	311.13	26.75	0.1	27	327.05	84.00	-0.2
41	295.27	7.39	0.2	32	313.12	31.10	0.1	23	329.03	95.90	-0.3
40	297.26	8.72	-0.3	31	314.62	34.83	0.2	26	331.00	109.2	-0.4
39	299.23	10.31	-0.1	30	316.12	38.77	-0.2	24	332.98	125.0	0.2
38	301.21	12.12	-0.4	20	318.07	44.80	0.0	25	333.97	132.5	-0.4

<sup>a</sup>A medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025(p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.31.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o metil *p*-clorobenzoato ○, eq. líquido-vapor; □, eq. cristal-vapor; ●, eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 314.27$  K;  $p = 33.86$  Pa).

#### 3.3.8.4. Capacidades caloríficas

O valor  $\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -23.8 \pm 5.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  foi determinado a partir do valor  $\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -27.5 \pm 5.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase sólida do metil *p*-bromobenzoato (tabela 3.136), substituindo o valor do grupo Br-(C), recomendado Chickos *et al.* [4], pelo valor relativo ao grupo Cl-(C). Os valores das contribuições de grupos utilizados nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.130:

**Tabela 3.130.** Grupos e respectivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina

Grupo	$C_{p,m}^o(\text{cristal}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Br-(C)	32.4
Cl-(C)	28.7

O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -(67.7 \pm 5.3) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida.

### 3.3.8.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

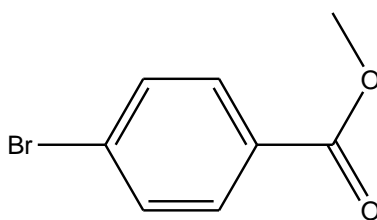
**Tabela 3.131.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil *p*-clorobenzoato, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
276.4-312.1	294.26 <sup>d</sup>	24.85 ± 0.01	3.88	83.5 ± 0.1				
	314.27 <sup>f</sup>	20.88 ± 0.01	33.86	83.1 ± 0.1		1.0000	(23.8 ± 5.9) <sup>e</sup>	0.005
	298.15	24.08 ± 0.01	6.04	83.4 ± 0.1	199.0 ± 0.3			
<i>Fase líquida (método estático)<sup>g</sup></i>								
285.3-334.0	309.64 <sup>d</sup>	21.48 ± 0.01	23.80	61.6 ± 0.1				
	314.27 <sup>f</sup>	20.88 ± 0.01	33.86	61.3 ± 0.1		1.0000	(67.7 ± 5.3)	0.004
	298.15	22.98 ± 0.01	9.42	62.4 ± 0.1	132.2 ± 0.3			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{calc})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>incluindo líquido sobrearrefecido.

### 3.3.9. Metil *p*-bromobenzoato

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>BrO<sub>2</sub>  
(CAS: 619-42-1)



#### 3.3.9.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.132.** Origem, purificação e análise de pureza do metil *p*-bromobenzoato.

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Alfa-Aesar	10141621	0.9990	Não realizada	0.9990	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

### 3.3.9.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.133.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil *p*-bromobenzoato

Ensaio	$T_{\text{fus}}(\text{onset}) / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	351.25	25.63				
2	351.13	25.77				
3	351.23	25.92				
4	351.22	25.96				
5	351.17	25.82				
6	351.29	25.93				
Média	$351.2 \pm 0.1$	$25.8 \pm 0.3$	$73.5 \pm 0.9$			
Literatura	$350.15\text{--}354.15^{\text{a}}$					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{f}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ apresentados na tabela 3.136; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				351.28	$26.1 \pm 0.3$	$23.2 \pm 0.3$

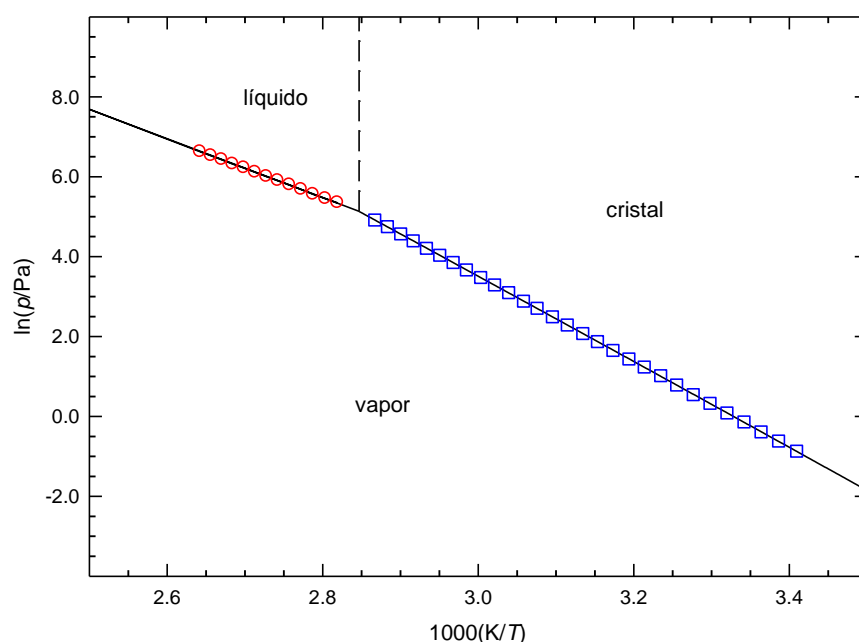
<sup>a</sup>Ref. [20]

### 3.3.9.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.134.** Pressões de vapor do metil *p*-bromobenzoato determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p^{\text{b}}$
<i>Fase cristalina</i>											
5	293.31	0.42	0.3	28	313.13	4.22	-0.4	22	333.00	32.40	0.4
6	295.32	0.54	0.5	29	315.14	5.23	-0.8	14	335.03	39.24	0.2
1	297.30	0.68	-0.7	19	317.13	6.51	-0.1	23	336.96	47.13	0.0
7	299.26	0.87	0.3	12	319.04	7.97	-0.1	24	338.94	56.64	0.2
2	301.24	1.09	-0.8	26	321.09	9.85	-0.3	25	340.91	67.30	0.2
8	303.23	1.39	0.2	27	323.08	12.10	-0.1	15	342.90	81.10	-0.7
3	305.21	1.73	-0.9	11	325.13	15.01	0.6	18	344.79	96.42	-0.1
9	307.22	2.20	0.2	13	327.00	17.89	-0.6	16	346.85	115.6	0.3
4	309.17	2.77	1.2	20	329.05	22.13	0.4	17	348.81	136.3	0.2
10	311.20	3.45	0.6	21	331.03	26.86	0.4				
<i>Fase líquida</i>											
30	354.73	209.6	0.8	40	364.63	365.0	0.0	35	374.48	618.7	0.4
38	356.68	233.0	0.0	33	366.59	405.3	-0.3	37	376.42	682.5	0.3
31	358.69	259.0	-1.0	41	368.56	451.1	-0.2	36	378.43	752.0	-0.1
39	360.68	293.2	0.1	34	370.53	502.9	0.2				
32	362.63	328.2	0.4	42	372.52	553.9	-0.5				

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 18, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Nos ensaios de 19 a 42, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 2, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.1 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.32.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o metil *p*-bromobenzoato.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 351.28$  K;  $p = 169.2$  Pa).

#### 3.3.9.4. Capacidades caloríficas

O valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -27.5 \pm 6.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase sólida.

O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -(80.6 \pm 5.5) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida do metil *p*-clorobenzoato, substituindo o valor estimado pelo método de contribuição de grupos proposto por Chickos *et al.* [4] para o grupo Cl-(C), pelo valor relativo ao grupo Br-(C). Os valores das contribuições de grupos utilizados nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.135:

**Tabela 3.135.** Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase líquida

Grupo	$C_{p,m}^o$ (líquido) / $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Br-(C)	34.6
Cl-(C)	30.8

### 3.3.9.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

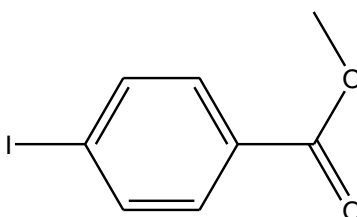
**Tabela 3.136.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil *p*-bromobenzoato, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}(\theta)$	$p(\theta)^{\text{a}}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\theta)$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(\theta)^{\text{b}}$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^{\circ}$	$s^{\text{c}}$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
293.3–348.8	321.06 <sup>d</sup>	24.63 ± 0.01	9.84	88.7 ± 0.1				
	351.28 <sup>f</sup>	18.64 ± 0.01	169.2	87.9 ± 0.2		1.0000	(27.5 ± 6.7) <sup>e</sup>	0.005
	298.15	29.22 ± 0.01	0.76	89.3 ± 0.2	201.5 ± 0.7			
<i>Fase líquida (método estático)</i>								
354.7–378.4	366.60 <sup>d</sup>	16.78 ± 0.04	406.6	60.6 ± 0.2				
	351.28 <sup>f</sup>	18.64 ± 0.01	169.2	61.8 ± 0.2		0.9999	(80.6 ± 5.5) <sup>e</sup>	0.005
	298.15	25.50 ± 0.04	3.41	66.1 ± 0.4	136.2 ± 1.3			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo.

### 3.3.10. Metil *p*-iodobenzoato

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>IO<sub>2</sub>  
(CAS: 619-44-3)



#### 3.3.10.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.137.** Origem, purificação e análise de pureza do metil *p*-iodobenzoato

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Alfa-Aesar	10144303	0.989	sublimação	0.9974	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa



### 3.3.10.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.138.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil *p*-iodobenzoato

Ensaio	$T_{\text{fus}}(\text{onset}) / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	386.68	29.65				
2	386.64	29.71				
3	386.67	29.64				
4	386.71	29.79				
5	386.70	29.72				
6	386.66	29.58				
Média	$386.7 \pm 0.1$	$29.7 \pm 0.2$	$76.8 \pm 0.5$			
Literatura	$385.2\text{--}389.2^{\text{a}}$					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ apresentados na tabela 3.141; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				384.99	$30.3 \pm 0.4$	$26.0 \pm 0.4$

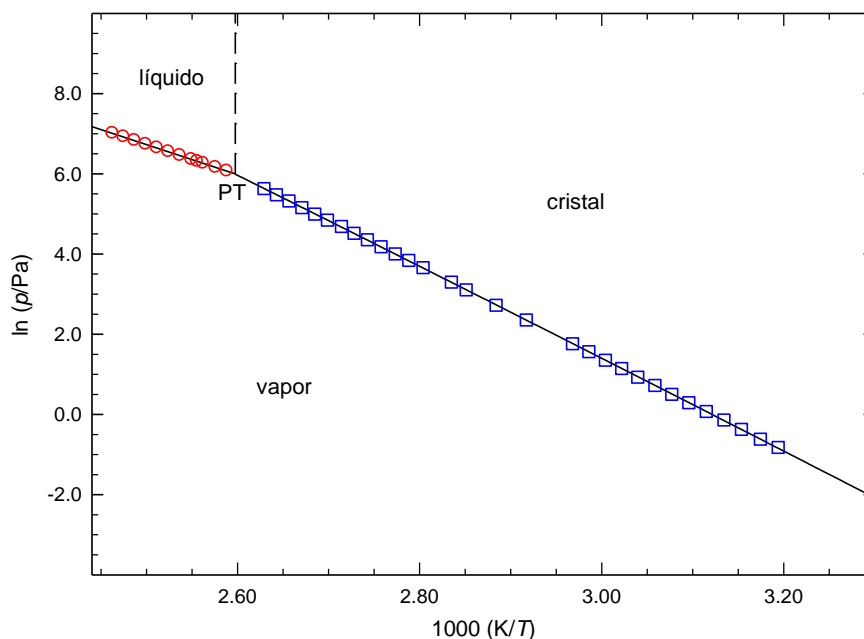
<sup>a</sup>Ref. [19]

### 3.3.10.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.139.** Pressões de vapor do metil *p*-iodobenzoato determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p^{\text{b}}$
<i>Fase cristalina</i>											
3	313.11	0.44	1.8	8	332.89	3.87	-0.1	2	362.63	65.57	0.7
14	315.03	0.54	-0.3	19	334.91	4.78	0.1	24	364.61	78.01	1.0
4	317.12	0.69	0.0	9	336.94	5.83	-0.7	11	366.58	91.45	0.1
15	319.05	0.87	1.1	20	342.80	10.54	0.3	13	368.45	108.5	1.5
5	321.04	1.08	0.2	21	346.74	15.24	-0.9	12	370.54	127.0	-0.1
16	323.04	1.34	-0.5	22	350.73	22.36	-0.1	26	372.47	147.9	-0.8
6	325.00	1.65	-1.3	10	352.75	27.07	0.3	27	374.46	173.4	-1.1
17	326.97	2.06	-0.5	23	356.66	38.86	1.0	28	376.44	204.7	-0.4
7	329.00	2.53	-1.7	1	358.67	46.52	1.1	29	378.41	239.4	-0.4
18	330.93	3.15	-0.2	25	360.60	54.89	0.6	30	380.38	278.6	-0.7
<i>Fase líquida</i>											
42	386.32	430.5	0.4	33	392.21	575.8	-0.1	37	400.10	841.8	0.0
41	388.20	471.7	0.0	34	394.18	634.3	-0.1	38	402.07	922.8	0.0
31	390.26	523.1	0.0	35	396.15	698.0	0.0	39	404.04	1011	0.1
32	391.24	548.4	-0.2	36	398.14	766.6	-0.1	40	406.02	1106	0.1

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 25, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Nos ensaios de 26 a 42, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 2, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.1 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.33.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o metil *p*-iodobenzoato.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 384.99$  K;  $p = 400.5$  Pa).

#### 3.3.10.4. Capacidades caloríficas

O valor  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -(35.4 \pm 8.9) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase sólida.

O valor  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -(85.2 \pm 5.5) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida do metil *p*-clorobenzoato, substituindo o valor estimado pelo método de contribuição de grupos, proposto por Chickos *et al.* [4], para o grupo Cl-(C) pelo proposto para o grupo I-(C). Os valores das contribuições de grupos utilizados nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.140:

**Tabela 3.140.** Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase líquida

Grupo	$C_{p,m}^{\text{o}}(\text{líquido}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
I-(C)	39.1
Cl-(C)	30.8

### 3.3.10.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

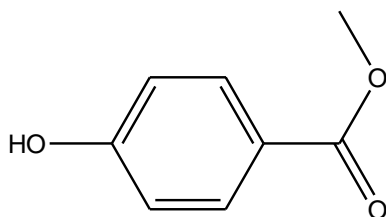
**Tabela 3.141.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil *p*-iodobenzoato, nas fases cristalina e líquida.

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
313.1-380.4	346.74 <sup>d</sup>	25.31 ± 0.03	15.39	95.2 ± 0.1				
	384.99 <sup>e</sup>	17.67 ± 0.02	400.5	93.9 ± 0.4		1.0000	(35.4 ± 8.9)	0.009
	298.15	35.24 ± 0.03	0.07	97.0 ± 0.4	207.1 ± 1.3			
<i>Fase líquida (método estático)</i>								
386.3-406.0	396.17 <sup>d</sup>	16.35 ± 0.01	698.7	62.6 ± 0.1				
	384.99 <sup>e</sup>	17.67 ± 0.01	400.5	63.6 ± 0.1		1.0000	(85.2 ± 5.5) <sup>f</sup>	0.002
	298.15	28.93 ± 0.02	0.85	71.0 ± 0.1	141.1 ± 0.3			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{calc})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>f</sup>valor estimado.

### 3.3.11. Metil *p*-hidroxibenzoato

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>  
(CAS: 99-76-3)



#### 3.3.11.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.142.** Origem, purificação e análise de pureza do metil *p*-hidroxibenzoato

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	0001428477	0.998	sublimação	0.9989	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

### 3.3.11.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.143.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil *p*-hidroxibenzoato.

Ensaio	$T_{\text{fus}}(\text{onset}) / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	398.95	26.23				
2	399.08	26.36				
3	398.96	26.42				
4	398.87	26.45				
5	398.92	26.28				
6	398.96	26.40				
Média	$399.0 \pm 0.1$	$26.4 \pm 0.2$	$66.2 \pm 0.5$			
Literatura	$399.2^{\text{a}}$	$25.3^{\text{a}}$				
	$398.5^{\text{b}}$	$24.31^{\text{b}}$				
	$398.2\text{--}401.2^{\text{c}}$					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ apresentados na tabela 3.146; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				397.86	$26.6 \pm 1.5$	$21.2 \pm 1.5$

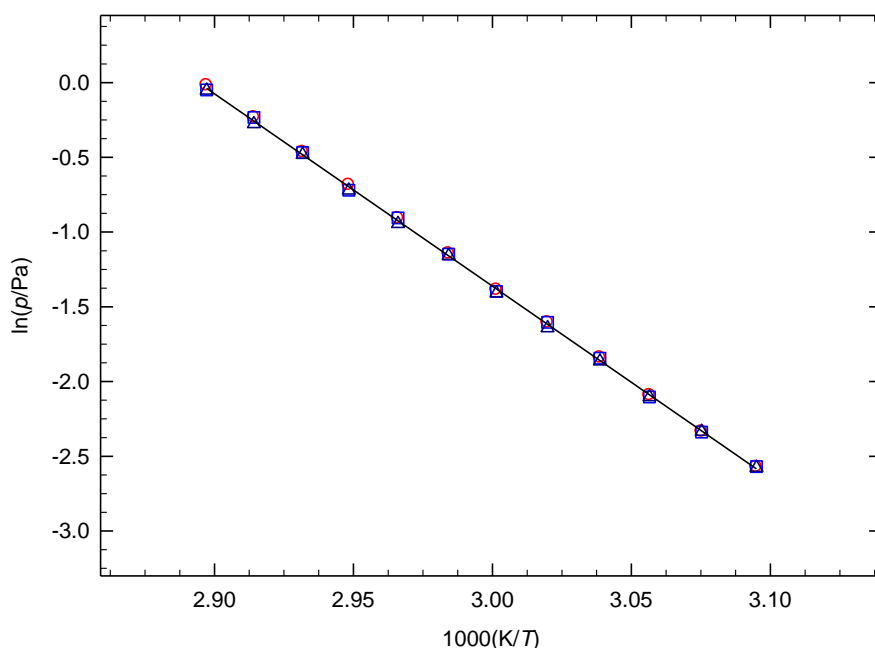
<sup>a</sup>Ref. [29]; <sup>b</sup>Ref. [27]; <sup>c</sup>Ref. [13]

### 3.3.11.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.144.** Pressões de vapor de sublimação do metil *p*-hidroxibenzoato determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

$T/\text{K}$	$t/\text{s}$	orifícios	$m/\text{mg}$			$p/\text{Pa}$			
			$m_{\text{p}}$	$m_{\text{m}}$	$m_{\text{g}}$	$p_{\text{p}}$	$p_{\text{m}}$	$p_{\text{g}}$	$p_{\text{média}}$
323.10	21612	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	2.46	3.81	5.38	0.076	0.077	0.076	0.076
325.17	21612	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	3.15	4.845	6.99	0.097	0.096	0.097	0.097
327.18	21612	A' <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	4.06	6.17	8.83	0.124	0.122	0.122	0.123
329.09	20293	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	4.76	7.32	10.2	0.159	0.158	0.155	0.157
331.14	20293	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	6.08	9.39	13.01	0.201	0.201	0.194	0.199
333.17	20293	A' <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	7.64	11.63	16.47	0.250	0.247	0.245	0.247
335.09	16695	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	7.79	11.97	16.86	0.319	0.317	0.314	0.317
337.15	16695	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	9.95	15.4	21.31	0.403	0.404	0.389	0.399
339.18	16695	A' <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	12.56	18.67	26.7	0.504	0.486	0.486	0.492
341.10	11015	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	10.04	15.44	21.68	0.628	0.626	0.618	0.624
343.15	11015	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	12.78	19.72	27.18	0.792	0.792	0.759	0.781
345.17	11015	A' <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	16.01	23.9	34.07	0.982	0.952	0.949	0.961

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ ,  $u(p) = \pm 0.01 \text{ Pa}$ . Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A'<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.

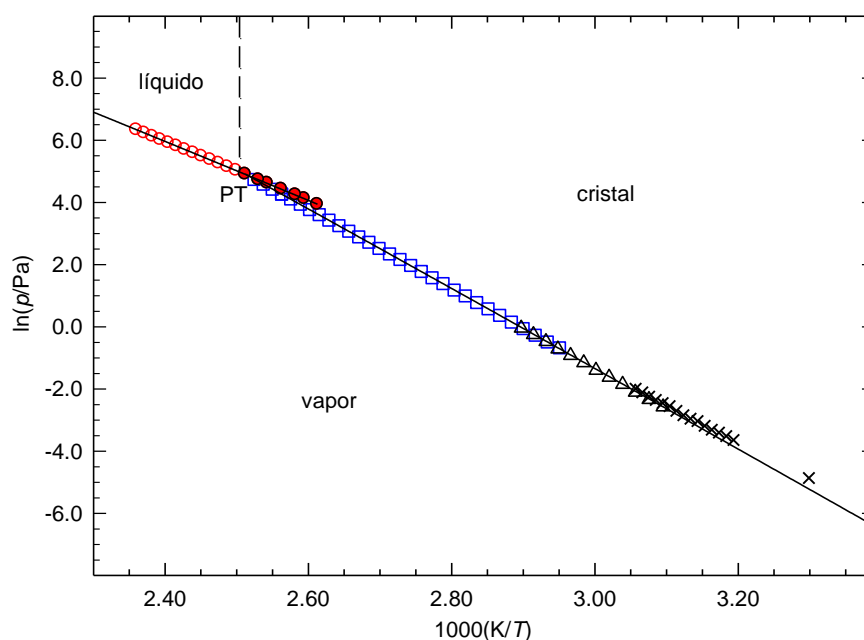


**Figura 3.34.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o metil  $p$ -hidroxibenzoato.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\Delta$ , orifícios grandes.

**Tabela 3.145.** Pressões de vapor do metil  $p$ -hidroxibenzoato determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	$T/K$	$p/Pa$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/K$	$p/Pa$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/K$	$p/Pa$	$100\Delta p/p^b$
<i>Fase cristalina</i>											
1	338.93	0.51	2.7	6	358.68	4.01	0.2	11	378.42	25.85	0.4
15	340.89	0.61	-0.5	20	360.66	4.85	-0.5	25	380.41	30.96	0.8
2	342.87	0.76	-0.6	7	362.64	5.95	0.5	12	382.39	36.82	0.7
16	344.86	0.95	-0.9	21	364.61	7.22	0.7	26	384.36	43.40	0.1
3	346.81	1.16	-1.2	8	366.59	8.75	1.0	13	386.29	51.70	1.0
17	348.81	1.45	-0.5	22	368.57	10.42	-0.3	27	388.30	61.00	0.5
4	350.78	1.78	-0.4	9	370.54	12.45	-0.9	14	390.23	71.46	0.2
18	352.76	2.19	-0.4	23	372.51	15.16	0.5	28	392.23	83.58	-0.8
5	354.74	2.70	0.4	10	374.48	18.00	-0.4	29	394.18	98.16	-0.8
19	356.70	3.27	-0.5	24	376.47	21.70	0.3	30	396.17	114.61	-1.5
<i>Fase líquida</i>											
38	382.7	51.20	-0.5	35	400.2	153.0	0.1	44	413.9	335.0	0.2
45	385.5	61.50	0.0	31	402.1	171.6	0.1	46	415.9	370.7	-0.4
41	387.3	69.50	0.5	36	404.1	193.0	0.2	47	417.8	411.1	-0.4
39	390.3	83.67	0.2	32	406.0	215.3	0.1	48	419.8	458.2	0.0
42	393.3	101.1	0.3	37	408.0	241.6	0.2	49	421.8	509.3	0.2
40	395.2	112.7	-0.5	33	410.0	268.8	0.0	50	423.7	563.9	0.4
34	398.1	135.1	-0.1	43	412.0	298.2	-0.7				

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 30, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/Pa) = 0.01 + 0.0025 (p/Pa)$ . Nos ensaios de 31 a 50, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 2, com uma incerteza  $u(p/Pa) = 0.1 + 0.0025 (p/Pa)$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01$  K. <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{calc}$ .



**Figura 3.35.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o metil *p*-hidroxibenzoato.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor (método estático);  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor;  $\triangle$ , eq. cristal-vapor (método efusão – valores médios);  $\times$ , ref. [29]; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 397.86$  K;  $p = 133.3$  Pa).

#### 3.3.11.4. Capacidades caloríficas

A partir do valor da capacidade calorífica da fase gasosa estimado computacionalmente através do método B3LYP/6-31G\*,  $C_{p,m}^o(g) = 152.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , e utilizando a equação 3.7, calculou-se o valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -27.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -(81.2 \pm 15.0) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida.

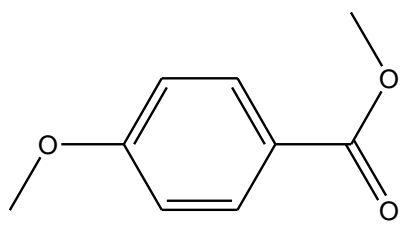
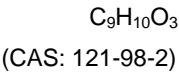
#### 3.3.11.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

**Tabela 3.146.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil *p*-hidroxibenzoato, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}$	$s^c$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
Fase cristalina (método de efusão)								
323.1–345.2	334.15 <sup>d</sup>	35.50 ± 0.04	2.8·10 <sup>-1</sup>	107.1 ± 0.4		0.9998	27.7 <sup>e</sup>	0.011
	298.15	42.27 ± 0.04	3.9·10 <sup>-3</sup>	108.1 ± 0.4	220.8 ± 1.4			
Fase cristalina (método estático)								
338.9–396.2	367.55 <sup>d</sup>	28.31 ± 0.01	9.48	106.4 ± 0.1		1.0000	27.7 <sup>e</sup>	0.008
	397.86 <sup>f</sup>	21.90 ± 0.01	133.3	105.6 ± 0.1				
	298.15	43.24 ± 0.02	2.7·10 <sup>-3</sup>	108.3 ± 0.1	218.2 ± 0.3			
Fase cristalina (literatura) <sup>g</sup>								
303–327	298.15	42.30 ± 0.05	3.9·10 <sup>-3</sup>	99.3 ± 0.8	191.2 ± 2.7	0.9991	27.7 <sup>e</sup>	0.022
Fase líquida (método estático) <sup>h</sup>								
382.7–423.7	403.22 <sup>d</sup>	21.13 ± 0.01	183.2	78.6 ± 0.1		1.0000	(81.2 ± 15.0)	0.003
	397.86 <sup>f</sup>	21.90 ± 0.17	133.3	79.0 ± 1.5				
	298.15	37.33 ± 0.17	2.9·10 <sup>-2</sup>	87.1 ± 1.5	166.9 ± 5.1			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{calc})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>valor estimado; <sup>e</sup>temperatura média; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>valor calculado a partir dos resultados presentes na ref. [29] utilizando o valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -27.7\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$ ; <sup>h</sup>incluindo líquido sobreaquecido.

3.3.12. Metil *p*-metoxibenzoato



### 3.3.12.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.147.** Origem, purificação e análise de pureza do metil *p*-metoxibenzoato

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	MKAA1278	0.997	Não realizada	0.997	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

### 3.3.12.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.148.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil *p*-metoxibenzoato

Ensaio	$T_{\text{fus}}$ (onset) / K	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	320.69	18.76				
2	320.65	18.90				
3	320.47	18.75				
4	320.63	18.97				
5	320.57	18.86				
6	320.46	19.01				
Média	$320.6 \pm 0.2$	$18.8 \pm 0.2$	$58.6 \pm 0.6$			
Literatura	$321.2\text{--}324.2^{\text{a}}$					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{f}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ apresentados na tabela 3.150; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				320.49	$19.3 \pm 0.4$	$18.6 \pm 0.4$

<sup>a</sup>Ref. [13];

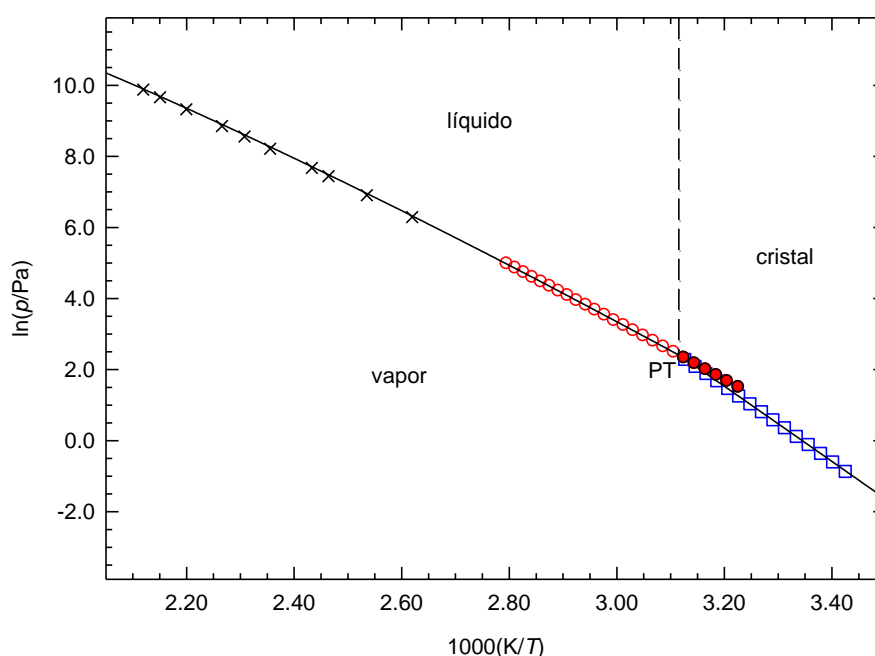


### 3.3.12.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.149.** Pressões de vapor do metil *p*-metoxibenzoato determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i> <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
1	291.99	0.42	-2.4	4	301.98	1.44	1.0	10	311.90	4.35	0.5
5	294.02	0.55	-0.5	8	303.94	1.80	0.8	11	313.90	5.39	0.4
2	295.98	0.70	-0.1	7	305.91	2.26	1.1	12	315.89	6.61	-0.2
14	297.99	0.90	0.8	9	307.93	2.82	0.7	15	317.91	8.09	-1.1
6	299.97	1.13	0.2	3	309.94	3.51	0.4	13	319.88	9.86	-1.7
<i>Fase líquida</i>											
21	309.93	4.47	0.2	37	327.91	18.97	0.1	33	345.79	67.12	-0.3
39	311.93	5.28	-0.2	24	329.91	21.95	-0.3	19	347.76	76.90	0.2
30	313.90	6.24	-0.1	36	331.89	25.49	0.1	21	349.76	86.89	-0.6
29	315.88	7.34	-0.1	31	333.88	29.25	-0.7	22	351.74	98.67	-0.7
28	317.96	8.70	-0.1	16	335.84	34.07	0.5	34	353.73	112.9	0.1
27	319.95	10.22	-0.1	20	337.86	39.31	0.5	23	355.71	128.7	0.8
26	321.92	11.99	0.3	17	339.81	45.01	0.4				
38	323.93	13.95	-0.2	32	341.82	51.22	-0.5				
25	325.92	16.35	0.3	18	343.79	59.10	0.4				

<sup>a</sup>A medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025$  ( $p/\text{Pa}$ ). Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01$  K. <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.36.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para metil *p*-metoxibenzoato. ○, eq. líquido-vapor; □, eq. cristal-vapor; ●, eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; ×, ref. [31]; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 320.49$  K;  $p = 10.67$  Pa).

### 3.3.12.4. Capacidades caloríficas

A partir do valor da capacidade calorífica da fase gasosa estimado computacionalmente pelo método B3LYP/6-31G\*,  $C_{p,m}^o(g, 298.15\text{ K}) = 169.94\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  e utilizando a equação 3.7, estimou-se o valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -30.8\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o metil *p*-metoxibenzoato.

O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -(63.7 \pm 8.2)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida.

### 3.3.12.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

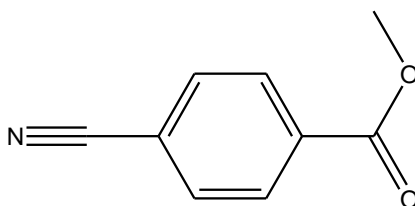
**Tabela 3.150.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil *p*-metoxibenzoato, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
292.0–319.9	305.94 <sup>d</sup>	27.23 ± 0.01	2.24	87.7 ± 0.2				
	320.49 <sup>f</sup>	24.37 ± 0.01	10.67	87.2 ± 0.2		0.9999	30.8 <sup>e</sup>	0.011
	298.15	28.78 ± 0.02	9.1·10 <sup>-1</sup>	87.9 ± 0.2	198.3 ± 0.7			
<i>Fase líquida (método estático)<sup>g</sup></i>								
309.9–357.7	333.82 <sup>d</sup>	22.58 ± 0.01	29.30	67.0 ± 0.1				
	320.49 <sup>f</sup>	24.37 ± 0.01	10.67	67.9 ± 0.3		1.0000	(63.7 ± 8.2)	0.004
	298.15	27.45 ± 0.01	1.55	69.3 ± 0.3				
<i>Fase líquida (literatura)<sup>h</sup></i>								
381.8–471.9	298.15	27.22 ± 0.04	1.70	67.6 ± 0.3	135.4 ± 0.7	1.0000	(63.7 ± 8.2)	0.007

<sup>a</sup>os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>incluindo líquido sobreaquecido; <sup>h</sup>valores calculados a partir dos resultados presentes na referência [31] utilizando o valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -63.7 \pm 8.2\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 3.3.13. Metil *p*-cianobenzoato

$C_9H_7NO_2$   
(CAS: 1129-35-7)



#### 3.3.13.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.151.** Origem, purificação e análise de pureza do metil *p*-cianobenzoato

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	S42744-148	0.99	sublimação	0.9978	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.3.13.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.152.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do metil *p*-cianobenzoato

Ensaio	$T_{fus} \text{ (onset) / K}$	$\frac{\Delta_{cr}^l H_m^o(T_{fus})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^l S_m^o(T_{fus})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$T_{tr} / \text{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^l H_m^o(T_{tr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^l H_m^o(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	337.92	21.98				
2	337.89	21.74				
3	338.02	22.00				
4	338.06	21.69				
5	338.97	21.83				
6	338.10	21.65				
Média	$338.2 \pm 0.8$	$21.8 \pm 0.3$	$64.5 \pm 0.9$			
Literatura	338.2–340.2					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{cr}^g H_m^o$ e $\Delta_{cr}^g H_m^o$ apresentados na tabela 3.156; $T_{tr}$ , temperatura do ponto triplo				339.25	$21.2 \pm 0.4$	$20.6 \pm 0.4$

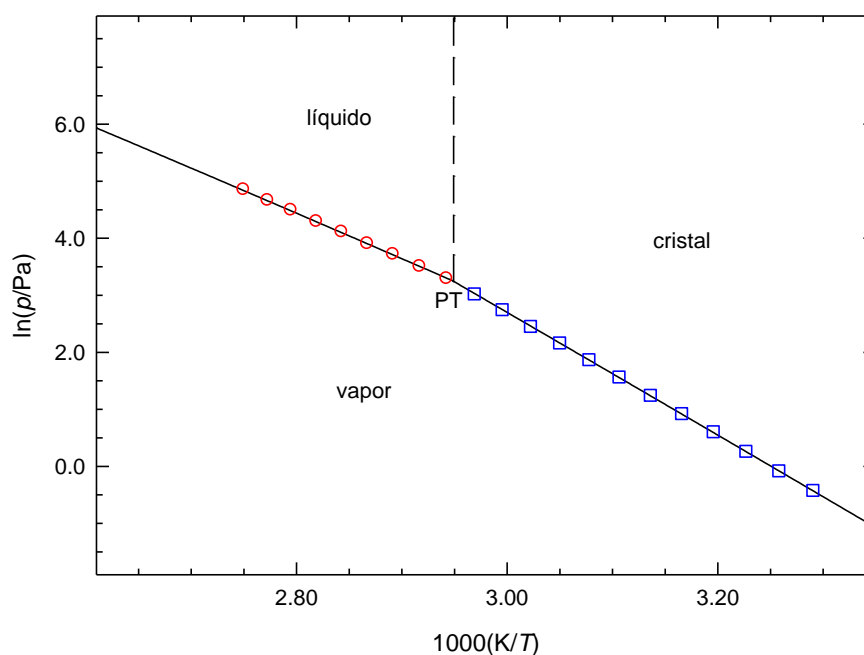
<sup>a</sup>Ref. [13]

### 3.3.13.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.153.** Pressões de vapor do metil *p*-cianobenzoato determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	T/K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	T/K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	T/K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i> <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
7	303.93	0.66	-0.2	8	315.91	2.52	0.2	10	327.89	8.72	0.1
6	306.95	0.92	-0.9	4	318.88	3.47	0.5	3	330.89	11.65	-0.5
9	309.92	1.30	-0.1	9	321.94	4.79	0.6	2	333.86	15.62	0.0
5	312.93	1.83	0.6	1	324.93	6.49	0.3	11	336.84	20.58	-0.7
<i>Fase líquida</i>											
20	339.83	26.86	-0.6	13	348.76	49.62	-0.2	17	357.79	89.12	0.1
12	342.81	33.20	-0.1	18	351.75	60.97	0.7	15	360.66	105.9	-0.5
19	345.79	41.13	0.9	14	354.72	73.14	-0.2	16	363.64	127.6	1.3e-3

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 20, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . ). Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.37.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o metil *p*-cianobenzoato. ○, eq. líquido-vapor; □, eq. cristal-vapor; ●, eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 339.25 \text{ K}$ ;  $p = 25.95 \text{ Pa}$ ).

### 3.3.13.4. Capacidades caloríficas

A partir do valor da capacidade calorífica da fase cristalina do metil benzoato, estimado pelo método de contribuição de grupos desenvolvido por Domalski e Hearing [3] como  $C_{p,m}^o(\text{cr}) = 162.96 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , estimou-se, recorrendo a esse método, a variação deste valor devida à substituição de um hidrogénio benzénico por um grupo nitrilo, conduzindo ao valor  $C_{p,m}^o(\text{cr}) = 185.13 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para o metil *p*-cianobenzoato. Introduzindo este valor na equação 3.6 calculou-se o valor  $\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -28.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Tabela 3.154.** Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina

Grupo	$C_{p,m}^o(\text{cristal}) / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_B\text{--}(\text{H})(\text{C}_B)_2$	20.13
$\text{C}_B\text{--}(\text{CO})(\text{C}_B)_2$	-42.89
$\text{CO--C}_B\text{--O}$	43.75
$\text{O--CO--C}$	-6.00
$\text{C--}(\text{H})_3\text{--C}$	67.45
$(\text{CN})\text{--C}$	42.3

Partindo do valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -81.2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  obtido a partir das pressões de vapor determinadas na fase líquida do metil *p*-hidroxibenzoato (tabela 3.143) e recorrendo aos valores propostos por Domalski e Hearing para a substituição de um grupo hidroxilo por um grupo nitrilo, calculou-se o valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -41.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o metil *p*-cianobenzoato.

**Tabela 3.155.** Grupos e respetivas contribuições para as capacidades caloríficas das fases gasosa e líquida

Grupo	$C_{p,m}^o(\text{gás}) / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_{p,m}^o(\text{líquido}) / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{O}(\text{H})\text{C}_B$	18.16	44.64
$\text{C}_B\text{--}(\text{CO})(\text{C}_B)_2$	15.86	39.71
$\text{C}_B\text{--}(\text{CN})(\text{C}_B)_2$	-51.80	-41.09

Por outro lado, utilizando o valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -63.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  do metil *p*-metoxibenzoato (tabela 3.148) e substituindo a contribuição relativa ao grupo metoxi pela contribuição de um grupo nitrilo calculou-se o valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -44.9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o metil *p*-cianobenzoato. Neste cálculo, a contribuição do grupo metoxi para o valor de  $\Delta_l^g C_{p,m}^o$ , foi estimada a partir dos valores  $C_{p,m}^o(\text{l}, 298.15 \text{ K}) = 63.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

(estimado pela diferença entre  $C_{p,m}^o(l, 298.15\text{ K}) = 199.0\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  do metoxibenzeno [31] e  $C_{p,m}^o(l, 298.15\text{ K}) = 135.7\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  do benzeno [33]) e do valor  $C_{p,m}^o(g, 298.15\text{ K}) = 42\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  (estimado pela diferença entre os valores  $C_{p,m}^o(g, 298.15\text{ K}) = 167.0\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  [34] do ácido metoxibenzóico e  $C_{p,m}^o(g, 298.15\text{ K}) = 125.0\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  do ácido benzoico [34]).

A contribuição do grupo ciano foi também estimada pela diferença entre os valores  $C_{p,m}^o(l, 298.15\text{ K}) = 29.5\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  (estimado pela diferença entre  $C_{p,m}^o(l, 298.15\text{ K}) = 165.2\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  do cianobenzeno [35] e  $C_{p,m}^o(l, 298.15\text{ K}) = 135.7\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  do benzeno) e  $C_{p,m}^o(g, 298.15\text{ K}) = 29.5\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  (obtido pela diferença entre os valores  $C_{p,m}^o(g, 298.15\text{ K}) = 152.0\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  [34] do ácido cianobenzóico e  $C_{p,m}^o(g, 298.15\text{ K}) = 125.0\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  do ácido benzoico [34]).

O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -(43.2 \pm 15.0)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  selecionado para o metil *p*-cianobenzoato é a média dos valores  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -41.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -44.9\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 3.3.13.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

**Tabela 3.156.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do metil *p*-cianobenzoato, nas fases cristalina e líquida

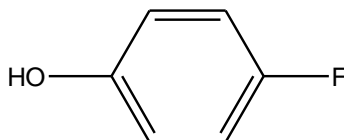
$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
303.9–336.8	320.38 <sup>d</sup>	26.94 ± 0.01	4.05	89.2 ± 0.1				
	339.25 <sup>f</sup>	23.29 ± 0.01	25.95	88.7 ± 0.1		1.0000	28.5 <sup>e</sup>	0.005
	298.15	31.29 ± 0.01	3.3·10 <sup>-1</sup>	89.9 ± 0.1	196.6 ± 0.3			
<i>Fase líquida (método estático)<sup>h</sup></i>								
339.8–363.6	351.74 <sup>d</sup>	21.67 ± 0.01	60.53	67.0 ± 0.2				
	339.25 <sup>f</sup>	23.29 ± 0.01	25.95	67.5 ± 0.2		0.9999	43.2 <sup>e</sup>	0.005
	298.15	28.76 ± 0.04	9.2·10 <sup>-1</sup>	69.3 ± 0.2	136.0 ± 0.7			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{calc})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>temperatura do ponto triplo, <sup>f</sup>valor estimado.

### 3.4. FENÓIS

#### 3.4.1. *p*-Fluorofenol

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>FO  
(CAS: 371-41-5)



##### 3.4.1.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.157.** Origem, purificação e análise de pureza do *p*-fluorofenol

Origem	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	0.98	sublimação	0.9993	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

##### 3.4.1.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.158.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do *p*-fluorofenol

Ensaio	$T_{\text{fus}}(\text{onset}) / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{tr}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	320.34	14.56				
2	320.37	14.58				
3	320.45	14.39				
4	320.49	14.68				
5	320.37	14.51				
6	320.43	14.48				
Média	320.4 ± 0.1	14.5 ± 0.2	45.3 ± 0.6			
Literatura	321.15 <sup>a</sup> 319.0 <sup>b</sup> 316.2–319.2 <sup>c</sup>					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ e $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ apresentados na tabela 3.160; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				320.25	15.1 ± 0.1	14.1 ± 0.2

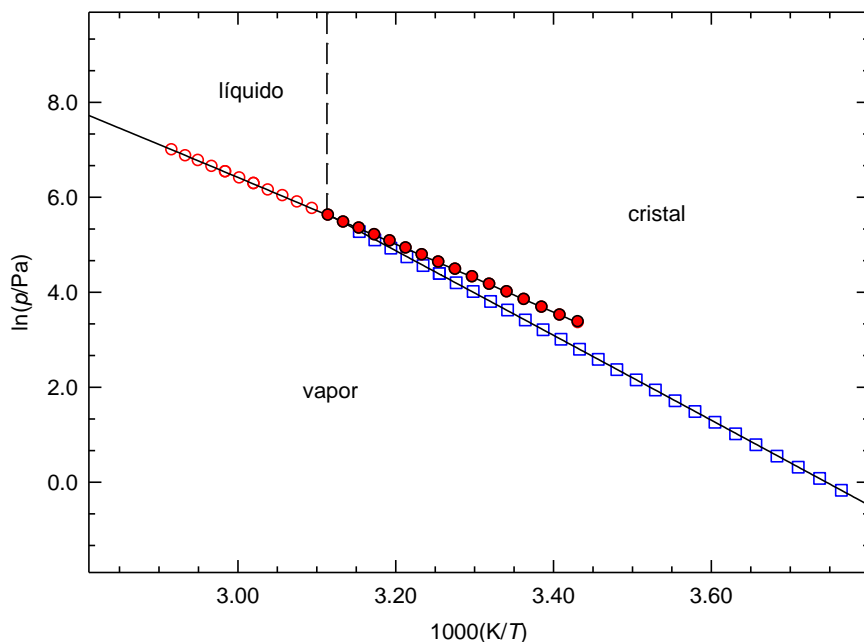
<sup>a</sup>Ref. [36]; <sup>b</sup>Ref. [37]; <sup>c</sup>Ref. [13].

### 3.4.1.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.159.** Pressões de vapor do *p*-fluorofenol determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i> <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
9	265.62	0.84	0.3	4	283.36	6.96	0.0	19	301.19	45.03	0.1
8	267.58	1.08	0.6	14	285.33	8.63	-0.3	20	303.21	55.18	0.7
10	269.54	1.37	0.0	3	287.34	10.71	-0.7	21	305.19	66.58	0.4
7	271.50	1.74	-0.2	15	289.29	13.29	-0.1	22	307.18	81.05	1.2
11	273.49	2.22	0.0	2	291.30	16.48	0.1	23	309.16	95.99	-0.4
6	275.43	2.79	-0.3	16	293.29	20.28	0.1	24	311.12	115.2	-0.3
12	277.43	3.53	-0.2	1	295.26	24.76	-0.3	25	313.11	138.3	-0.1
5	279.39	4.43	-0.2	17	297.24	30.44	0.2	26	315.10	164.7	-0.5
13	281.38	5.55	-0.4	18	299.25	37.41	0.7	27	317.07	197.0	-0.5
<i>Fase líquida</i>											
49	291.39	28.95	1.8	39	309.20	118.7	0.5	29	327.06	412.9	0.6
48	293.35	33.39	-0.6	38	311.17	136.9	0.2	51	329.05	464.4	-0.5
47	295.34	39.40	-0.7	37	313.15	158.8	0.6	30	331.02	533.2	0.7
46	297.32	46.37	-0.7	36	315.06	181.1	0.0	52	333.01	599.5	-0.1
45	299.25	54.48	-0.3	35	317.01	208.4	0.3	31	335.00	682.8	0.6
43	301.24	63.87	-0.3	34	319.02	236.5	-1.1	53	336.96	764.6	-0.1
42	303.22	74.71	-0.2	33	321.01	273.8	-0.1	32	338.93	865.1	0.4
41	305.24	87.51	0.0	28	323.10	315.2	-0.2	54	340.78	955.8	-0.7
40	307.21	101.9	0.2	50	325.09	361.1	0.1	55	342.84	1084	-0.2

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 24, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Nos ensaios de 25 a 55, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 2, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.1 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.38.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o *p*-fluorofenol. ○, eq. líquido-vapor; □, eq. cristal-vapor; ●, eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 320.25 \text{ K}$ ;  $p = 259.9 \text{ Pa}$ ).



### 3.4.1.4. Capacidades caloríficas

Os valores  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$  (298.15 K) =  $-(24.0 \pm 5.8) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\Delta_l^g C_{p,m}^o$  (298.15 K) =  $-(69.2 \pm 9.2) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foram obtidos através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fases cristalina e líquida, respetivamente.

### 3.4.1.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

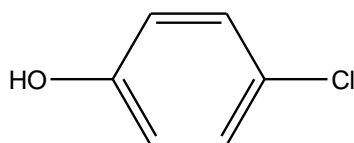
**Tabela 3.160.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do *p*-fluorofenol, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
265.6–317.1	291.34 <sup>d</sup>	21.09 ± 0.01	16.55	74.3 ± 0.1				
	320.25 <sup>e</sup>	15.85 ± 0.01	259.9	73.6 ± 0.1		1.0000	(24.0 ± 5.8)	0.005
	298.15	19.85 ± 0.01	33.30	74.1 ± 0.1	182.0 ± 0.3			
<i>Fase líquida (método estático)<sup>f</sup></i>								
291.4–342.8	317.12 <sup>d</sup>	16.26 ± 0.01	209.8	58.7 ± 0.1				
	320.25 <sup>e</sup>	15.85 ± 0.01	259.9	58.5 ± 0.1		1.0000	(69.2 ± 9.2)	0.007
	298.15	18.84 ± 0.01	50.05	60.0 ± 0.2	138.0 ± 0.7			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>f</sup>incluindo líquido sobreaquecido.

### 3.4.2. *p*-Clorofenol

$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$   
(CAS: 106-48-9)



### 3.4.2.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.161.** Origem, purificação e análise de pureza do *p*-clorofenol

Origem	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	0.998	sublimação	0.9980	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

### 3.4.2.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.162.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do *p*-clorofenol

Ensaio	$T_{\text{fus}}$ (onset) / K	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K})$
1	316.88	13.89				
2	317.01	14.12				
3	316.84	14.07				
4	316.99	13.87				
5	316.92	14.05				
6	317.03	14.15				
Média	317.0 ± 0.2	14.0 ± 0.2	44.2 ± 0.6			
Literatura	315.9 <sup>a</sup> 315.2–318.2 <sup>b</sup>	14.07 <sup>a</sup>				
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ apresentados na tabela 3.164; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				316.42	14.3 ± 0.1	13.2 ± 0.1

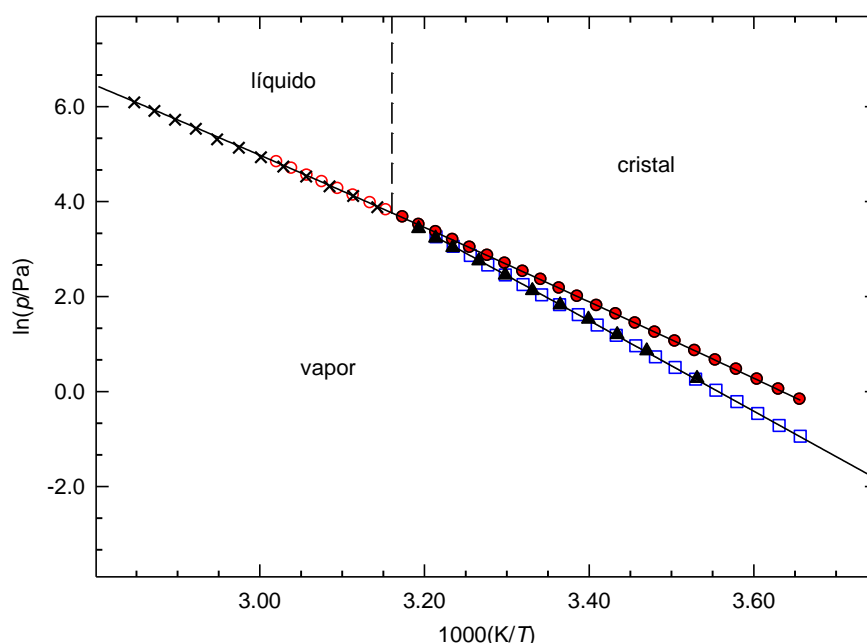
<sup>a</sup>Ref. [12]; <sup>b</sup>Ref. [13]

### 3.4.2.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.163.** Pressões de vapor do *p*-clorofenol determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i> <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
1	273.50	0.39	0.7	3	287.31	2.08	0.5	12	301.23	9.51	-0.3
20	275.43	0.49	-1.0	15	289.31	2.62	0.6	7	303.20	11.66	-0.4
19	277.42	0.63	-0.7	4	291.31	3.27	0.2	11	305.18	14.36	0.2
18	279.38	0.81	0.3	14	293.28	4.06	0.0	8	307.16	17.55	0.3
17	281.38	1.03	0.1	5	295.27	5.05	0.0	10	309.14	21.32	0.0
2	283.35	1.30	-0.2	13	297.26	6.24	-0.4	9	311.14	26.03	0.3
16	285.35	1.66	0.7	6	299.21	7.66	-0.7				
<i>Fase líquida</i>											
45	273.48	0.84	0.2	35	293.28	6.06	-0.7	25	313.12	33.32	0.1
44	275.44	1.04	0.4	34	295.32	7.33	-0.4	24	315.06	39.07	0.8
43	277.42	1.28	0.2	33	297.25	8.72	-0.4	23	317.07	45.39	0.2
42	279.38	1.58	0.8	32	299.23	10.48	0.4	22	319.03	52.79	0.4
41	281.38	1.92	-0.3	31	301.20	12.41	0.1	21	321.14	61.78	0.3
40	283.37	2.34	-0.6	30	303.19	14.72	0.0	46	323.09	71.08	-0.1
39	285.33	2.86	0.0	28	305.18	17.41	0.0	47	325.09	82.08	-0.3
38	287.32	3.45	-0.6	28	307.18	20.59	0.0	48	327.04	94.17	-0.6
37	289.31	4.18	-0.6	27	309.14	24.26	0.3	49	329.04	108.8	-0.3
36	291.28	5.07	0.1	26	311.11	28.54	0.6	50	331.02	124.9	-0.3

<sup>a</sup>A medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025$  ( $p/\text{Pa}$ ). Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01$  K. <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.39.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o *p*-clorofenol. ○, eq. líquido-vapor; □, eq. cristal-vapor; ●, eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 316.42$  K;  $p = 43.06$  Pa). X, ref. [38]; ▲, ref.[38].

### 3.4.2.4. Capacidades caloríficas

O valor publicado na literatura  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -23.1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  [38] foi introduzido na equação de Clarke-Glew. O valor  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -(78.8 \pm 4.5) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida.

### 3.4.2.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

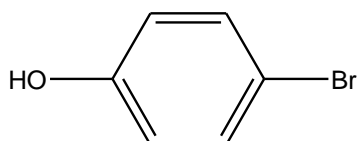
**Tabela 3.164.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do *p*-clorofenol, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
273.5–311.1	292.32 <sup>d</sup>	24.83 ± 0.01	3.66	79.0 ± 0.1				
	316.42 <sup>f</sup>	20.39 ± 0.01	43.06	78.5 ± 0.1		1.0000	23.1 <sup>e</sup>	0.005
	298.15	23.76 ± 0.01	6.88	78.9 ± 0.1	184.9 ± 0.3			
<i>Fase cristalina (literatura)<sup>g</sup></i>								
283.2–313.2	298.15	23.75 ± 0.01	6.90	77.1 ± 0.2	178.9 ± 0.7	0.9999	23.1 <sup>e</sup>	0.010
<i>Fase líquida (método estático)<sup>h</sup></i>								
273.5–331.0	302.25 <sup>d</sup>	22.38 ± 0.01	13.56	65.3 ± 0.1				
	316.42 <sup>f</sup>	20.39 ± 0.01	43.06	64.2 ± 0.1		1.0000	(78.8 ± 4.5)	0.004
	298.15	22.96 ± 0.01	9.50	65.7 ± 0.1	143.4 ± 0.3			
<i>Fase líquida (literatura)<sup>i</sup></i>								
318.2–351.2	298.15	22.94 ± 0.01	9.57	64.4 ± 0.3	139.1 ± 1.0	0.9997	69.9	0.013

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>ref [38]; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>ref [38], <sup>h</sup>incluindo líquido sobreaquecido, <sup>i</sup>ref [38].

### 3.4.3. *p*-Bromofenol

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BrO  
(CAS: 106-41-2)



#### 3.4.3.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.165.** Origem, purificação e análise de pureza do *p*-bromofenol

Origem	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	0.98	sublimação	0.9995	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.4.3.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.166.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do *p*-bromofenol

Ensaio	$T_{\text{fus}}$ (onset) / K	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K})$
1	337.79	16.94				
2	337.78	16.87				
3	337.88	16.81				
4	337.94	17.02				
5	337.83	16.88				
6	337.73	16.86				
Média	$337.8 \pm 0.2$	$16.9 \pm 0.2$				
Literatura	$338.2^{\text{a}}$	$17.6^{\text{a}}$				
	$336^{\text{b}}$	$16.57^{\text{b}}$				
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{f}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ apresentados na tabela 3.168; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo						
				336.36	$17.9 \pm 0.1$	$15.5 \pm 0.1$

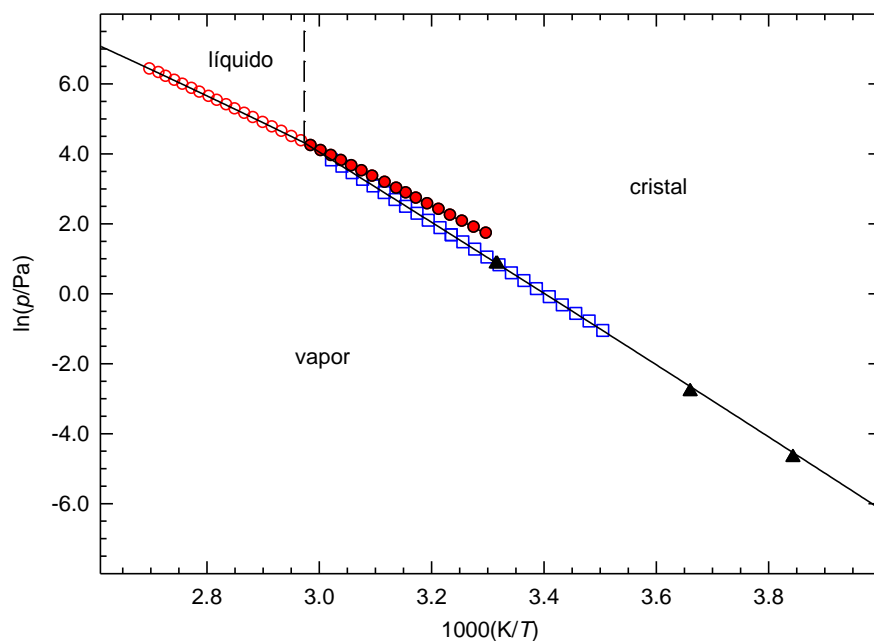
<sup>a</sup>Ref. [39]; <sup>b</sup>Ref. [40]

### 3.4.3.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.167.** Pressões de vapor do *p*-bromofenol determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i> <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
13	285.34	0.35	-0.6	5	303.18	2.86	0.4	9	319.01	14.82	-0.1
1	287.33	0.46	2.0	18	305.19	3.58	0.9	23	320.99	18.05	0.2
14	289.29	0.57	-0.4	6	307.17	4.41	0.4	10	323.03	21.85	-0.5
2	291.33	0.73	-0.3	19	309.12	5.41	0.1	24	324.98	26.44	-0.1
15	293.31	0.92	-0.7	20	309.12	5.40	-0.1	11	326.97	31.98	0.1
3	295.29	1.16	-0.6	7	311.05	6.64	0.4	25	328.93	38.38	0.1
16	297.25	1.46	-0.3	21	313.09	8.18	0.1	12	330.93	46.10	0.0
4	299.23	1.82	-0.8	8	315.08	10.02	0.1				
17	301.20	2.29	0.1	22	317.09	12.19	-0.6				
<i>Fase líquida</i>											
47	303.20	5.55	0.5	35	326.97	38.27	-0.2	49	350.78	194.5	0.1
46	305.20	6.61	0.2	33	328.95	44.29	-0.2	59	352.64	218.8	0.3
45	307.18	7.84	0.0	30	330.89	51.21	0.3	50	354.73	247.5	-0.1
44	309.17	9.32	0.3	32	332.90	59.04	0.1	58	356.58	277.4	0.1
43	311.16	10.99	-0.1	31	334.90	68.04	0.2	51	358.68	312.9	-0.4
42	313.12	12.88	-0.5	34	336.81	78.06	0.6	57	360.50	349.7	0.1
41	315.09	15.16	-0.4	26	338.78	88.20	-0.7	52	362.61	393.8	-0.3
40	316.89	17.55	-0.3	29	340.82	102.2	0.2	56	364.50	439.1	-0.2
39	318.60	20.13	-0.2	27	342.80	116.3	0.0	53	366.58	492.5	-0.4
38	320.72	23.83	0.0	28	344.73	132.0	0.0	55	368.30	549.0	0.9
37	323.03	28.42	-0.2	48	346.82	151.7	0.3	54	370.51	610.2	-0.6
36	325.02	33.04	-0.3	60	348.66	171.2	0.7				

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 47, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Nos ensaios de 47 a 54, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 2, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.1 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.40.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o *p*-bromofenol. ○, eq. líquido-vapor; □, eq. cristal-vapor; ●, eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 336.36 \text{ K}$ ;  $p = 75.08 \text{ Pa}$ ). ▲, ref.[41].

### 3.4.3.4. Capacidades caloríficas

Os valores  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -(27.4 \pm 5.8) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -(90.8 \pm 3.3) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foram obtidos através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fases cristalina e líquida, respetivamente.

### 3.4.3.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

**Tabela 3.168.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do *p*-bromofenol, nas fases cristalina e líquida.

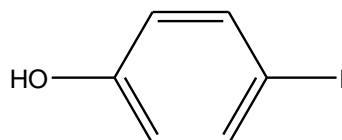
$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
285.3–330.9	308.14 <sup>d</sup>	25.44 ± 0.01	4.87	83.9 ± 0.1				
	336.36 <sup>e</sup>	20.12 ± 0.01	75.08	83.1 ± 0.1		1.0000	(27.4 ± 5.8)	0.006
	298.15	27.34 ± 0.01	1.62	84.2 ± 0.1	190.7 ± 0.3			
<i>Fase cristalina (literatura)<sup>f</sup></i>								
260.2–301.7	298.15	27.44 ± 0.04	1.56	86.8 ± 0.4	199.1 ± 1.4	0.9999	(27.4 ± 5.8)	0.027
<i>Fase líquida (método estático)<sup>g</sup></i>								
303.2–370.5	336.86 <sup>d</sup>	20.05 ± 0.01	77.81	65.2 ± 0.1				
	336.36 <sup>e</sup>	20.12 ± 0.01	75.08	65.2 ± 0.1		1.0000	(90.8 ± 3.3)	0.004
	298.15	25.44 ± 0.01	3.49	68.7 ± 0.1	145.1 ± 0.3			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis obtidos a partir da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>f</sup>valores calculados a partir dos resultados apresentados na referência [41] utilizando o valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -(27.4 \pm 11.5) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

<sup>g</sup>incluindo líquido sobreaquecido.

**3.4.4. *p*-Iodofenol**

$C_6H_5IO$   
(CAS: 540-38-5)

**3.4.4.1. Purificação e análise de pureza****Tabela 3.169.** Origem, purificação e análise de pureza do *p*-iodofenol

Origem	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	0.98	sublimação	0.9996	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

**3.4.4.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)****Tabela 3.170.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do *p*-iodofenol

Ensaio	$T_{\text{fus}} (\text{onset})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ} (T_{\text{fus}})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ} (T_{\text{fus}})$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ} (T_{\text{tr}})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ} (298.15 \text{ K})$
	K	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
1	365.80	20.82				
2	365.83	20.86				
3	365.79	21.00				
4	365.72	20.66				
5	365.86	20.94				
6	365.84	20.79				
Média	$365.8 \pm 0.1$	$20.9 \pm 0.2$	$57.1 \pm 0.5$			
Literatura	$365.2\text{--}367.2^{\text{a}}$					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ e $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ apresentados na tabela 3.172; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				336.36	$17.9 \pm 0.1$	$15.5 \pm 0.1$

<sup>a</sup>Ref. [13]

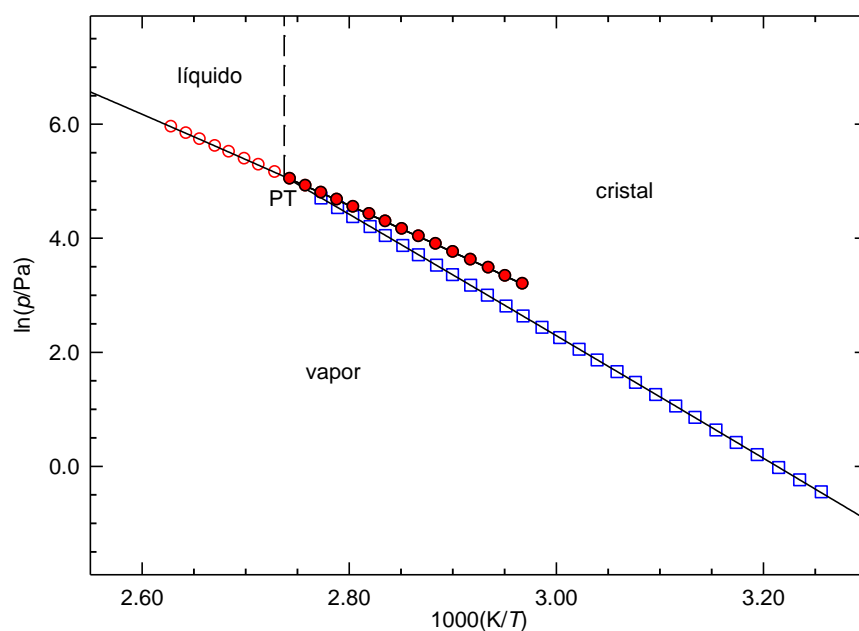


### 3.4.4.3. Determinação experimental de pressões de vapor do *p*-iodofenol

**Tabela 3.171.** Pressões de vapor do *p*-iodofenol determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i> <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
28	307.15	0.64	1.3	2	326.95	5.27	-0.1	16	346.71	34.11	0.4
27	309.13	0.79	-0.2	4	329.02	6.47	-0.3	9	348.82	40.92	0.1
26	311.09	0.98	-0.6	20	330.91	7.81	0.0	15	350.67	48.20	0.4
25	313.10	1.23	-0.2	5	332.98	9.56	0.1	10	352.76	57.31	-0.3
24	315.10	1.52	-0.9	19	334.88	11.47	0.1	14	354.59	67.13	0.0
23	317.05	1.89	-0.1	6	336.95	13.99	0.3	11	356.72	79.84	-0.5
22	319.10	2.36	0.3	18	338.83	16.62	0.0	13	358.58	93.51	-0.1
21	321.01	2.88	0.2	7	340.90	20.12	0.0	12	360.65	110.8	-0.1
1	323.01	3.53	-0.2	17	342.79	23.97	0.2				
3	325.06	4.36	0.0	8	344.86	28.83	0.1				
<i>Fase líquida</i>											
51	336.93	24.32	-0.3	43	352.67	72.62	-0.2	29	368.57	196.1	0.3
50	338.84	27.95	-0.3	42	354.62	82.81	0.2	35	370.44	217.8	-0.2
49	340.71	32.22	0.5	41	356.58	93.87	0.1	30	372.51	246.3	0.2
48	342.72	37.13	0.4	40	358.58	106.5	0.0	34	374.38	272.5	-0.3
47	344.73	42.53	-0.1	39	360.56	120.4	-0.1	31	376.46	307.5	0.1
46	346.73	48.94	0.1	38	362.52	135.9	-0.1	33	378.32	340.9	0.1
45	348.71	55.93	0.0	37	364.52	153.3	-0.2	32	380.41	382.0	0.0
44	350.69	63.73	-0.2	36	366.46	172.9	0.2				

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 28, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Nos ensaios de 29 a 51, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 2, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.1 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.41.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o *p*-iodofenol.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor;  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 365.33 \text{ K}$ ;  $p = 161.3 \text{ Pa}$ ).

#### 3.4.4.4. Capacidades caloríficas

Os valores  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -(35.4 \pm 6.0)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -(93.7 \pm 6.5)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foram obtidos através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fases cristalina e líquida, respectivamente.

#### 3.4.4.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

**Tabela 3.172.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do *p*-iodofenol, nas fases cristalina e líquida

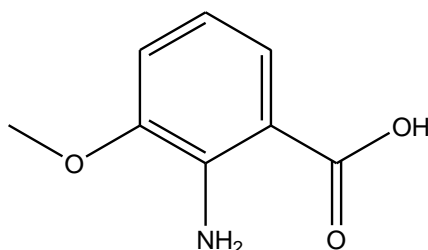
$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
307.2–360.6	333.90 <sup>d</sup>	25.45 ± 0.01	10.44	88.9 ± 0.1				
	365.33 <sup>ef</sup>	19.53 ± 0.01	161.3	87.8 ± 0.1		1.0000	(35.4 ± 6.0)	0.004
	298.15	32.32 ± 0.01	2.2·10 <sup>-1</sup>	90.2 ± 0.2	194.1 ± 0.3			
<i>Fase líquida (método estático)<sup>f</sup></i>								
336.9–380.4	358.67 <sup>d</sup>	20.40 ± 0.01	106.9	67.4 ± 0.1				
	365.33 <sup>e</sup>	19.53 ± 0.01	161.3	66.7 ± 0.1		1.0000	(93.7 ± 6.5)	0.002
	298.15	28.83 ± 0.03	8.9·10 <sup>-1</sup>	73.0 ± 0.4	148.2 ± 0.2			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis obtidos a partir da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média, <sup>e</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>f</sup>incluindo líquido sobreaquecido.

### 3.5. Ácidos Aminobenzóicos

#### 3.5.1. Ácido 2-amino-3-metoxibenzóico

$C_8H_9NO_3$   
(CAS: 3177-80-8)



##### 3.5.1.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.173.** Origem, purificação e análise de pureza do ácido 2-amino-3-metoxibenzóico.

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	10425HH	0.98	sublimação	0.9996	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa.

##### 3.5.1.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.174.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do ácido 2-amino-3-metoxibenzóico.

Ensaio	$T_{fus}$ (onset)	$\Delta_{cr}^l H_m^o(T_{fus})$	$\Delta_{cr}^l S_m^o(T_{fus})$
	K	$kJ \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
1	443.02	24.21	
2	442.86	24.17	
3	442.92	24.22	
4	443.13	24.23	
5	443.16	24.23	
Média	$443.0 \pm 0.3$	$24.2 \pm 0.1$	$54.6 \pm 0.2$
Resultado da literatura	$442.2\text{--}443.2^a$		

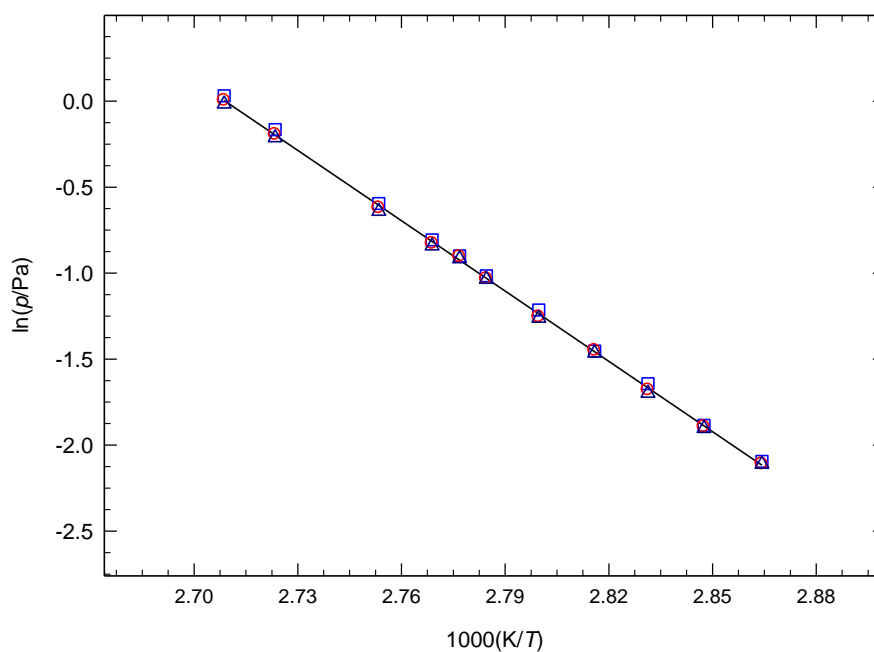
<sup>a</sup>Ref. [13];

### 3.5.1.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.175.** Pressões de vapor de sublimação do ácido 2-amino-3-metoxibenzóico determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

T/K	t/s	orifícios	m/mg			p/Pa			
			$m_p$	$m_m$	$m_g$	$p_p$	$p_m$	$p_g$	$p_{\text{média}}$
349.12	27023	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	5.00	7.60	10.80	0.123	0.121	0.121	0.122
351.18	27023	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	6.23	9.52	13.58	0.152	0.150	0.149	0.150
353.19	27023	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	7.73	11.90	16.70	0.194	0.186	0.183	0.188
355.13	18421	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	6.42	9.94	13.96	0.234	0.235	0.232	0.234
357.18	18421	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	8.24	12.20	17.42	0.297	0.285	0.283	0.288
359.12	11775	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	6.32	9.59	13.60	0.362	0.356	0.355	0.358
360.13	14563	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	8.77	13.45	18.94	0.407	0.404	0.400	0.404
361.16	11775	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	7.87	11.88	16.87	0.446	0.437	0.431	0.438
363.18	11775	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	9.47	14.73	20.68	0.552	0.537	0.527	0.539
367.18	14563	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	18.32	27.46	38.81	0.847	0.823	0.808	0.826
369.18	14563	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	21.72	33.75	47.31	1.031	1.004	0.983	1.006

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01$  K,  $u(p) = \pm 0.01$  Pa. Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.



**Figura 3.42.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o ácido 2-amino-3-metoxibenzóico.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\triangle$ , orifícios grandes.

### 3.5.1.4. Capacidades caloríficas

A partir do valor da capacidade calorífica da fase gasosa estimada computacionalmente por outro investigador [1] através do método B3LYP/6-31G\*,  $C_{p,m}^o(g, 298.15\text{ K}) = 183.69\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , e utilizando a equação 3.7 estimou-se o valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -33.2\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o ácido 2-amino-3-metoxibenzóico.

### 3.5.1.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

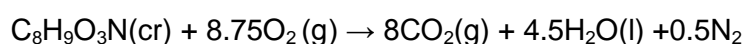
**Tabela 3.176.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do ácido 2-amino-3-metoxibenzóico, na fase cristalina

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método de efusão)</i>								
349.1–369.2	359.15 <sup>d</sup>	$37.44 \pm 0.01$	$3.6 \cdot 10^{-1}$	$113.2 \pm 0.6$		0.9998	33.2 <sup>e</sup>	0.010
	298.15	$50.50 \pm 0.09$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$115.3 \pm 0.6$	$217.3 \pm 2.0$			

<sup>a</sup>os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado.

### 3.5.1.6. Energia mássica de combustão padrão

#### Reação de combustão



**Tabela 3.177.** Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$  MPa) do ácido 2-amino-3-metoxibenzóico, a  $T = 298.15$  K

Experiência nº	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{total})/\text{g}$	1.59092	1.52294	1.45864		1.51378	1.35244
$m(\text{composto})/\text{g}$	0.75295	0.7206	0.68988	0.70917	0.71595	0.63931
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0.00313	0.00322	0.00348	0.00286	0.00362	0.00367
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	1.09134	1.04453	1.00047	1.027	1.03905	0.92758
$\Delta T/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	16.04	15.99	15.68	15.96	15.98	15.82
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	0	0	0	0	0	0.1
$-\Delta U(\text{PBI})/\text{J}$	17473.11	16723.45	16017.44	16442.85	16635.46	14851.02
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	32.41	30.24	30.01	29.69	30.31	27.21
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	0.71	0.82	1.07	0.71	1.06	0.96
$\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	50.83	52.29	56.52	46.45	58.79	59.6
$\Delta U_{\text{f}}/\text{J}$	13.45	12.83	12.24	12.61	12.76	11.28
$-\Delta_c U^0/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	23077.79	23075.34	23074.55	23060.90	23093.23	23076.33
% $\text{CO}_2$	100.079	100.089	100.071		99.94	100.044
$\langle \Delta_c U^0 \rangle = -(23076.4 \pm 4.2) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$						
$\langle \% \text{CO}_2 \rangle = 100.05 \pm 0.03$						

### 3.5.1.7. Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa

**Tabela 3.178.** Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases cristalina e gasosa do ácido 2-amino-3-metoxibenzóico, a  $T = 298.15$  K

$-\Delta_c U_m^0$	$-\Delta_c H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{cr})$	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{g})$
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$3857.5 \pm 1.7$	$3858.1 \pm 1.7$	$576.2 \pm 2.0$	$115.3 \pm 0.6$	$460.9 \pm 2.2$

### 3.5.1.8. Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa

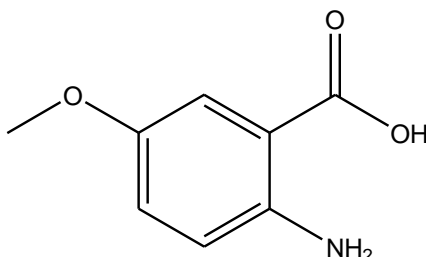
**Tabela 3.179.** Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases gasosa e cristalina do ácido 2-amino-3-metoxibenzóico, a  $T = 298.15$  K

Fase	$S_m^0$	$\Delta_{\text{cr}}^g S_m^0$	$-\Delta_f S_m^0$	$-\Delta_f G_m^0$	$\Delta_{\text{cr}}^g G_m^0$
	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
gasosa	$433.8^a$	$217.3 \pm 2.0$	603.8	$280.9 \pm 2.2$	$50.5 \pm 3.6^b$
cristalina	$216.5 \pm 2.0$		$821.1 \pm 2.0$	$331.4 \pm 2.8$	

<sup>a</sup>Calculado computacionalmente através do método B3LYP/6-31G<sup>+</sup>; <sup>b</sup>calculado a partir de  $\Delta_f G_m^0(\text{g}) - \Delta_f G_m^0(\text{cr})$

### 3.5.2. Ácido 2-amino-5-metoxibenzóico

$C_8H_9NO_3$   
(CAS: 6705-03-9)



#### 3.5.2.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.180.** Origem, purificação e análise de pureza do ácido 2-amino-5-metoxibenzóico

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	05827BJ	0.97	sublimação	0.9991	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.5.2.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.181.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do ácido 2-amino-5-metoxibenzóico

Ensaio	$T_{\text{fus}} (\text{onset})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ} (T_{\text{fus}})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ} (T_{\text{fus}})$
	K	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	424.80	22.89	
2	425.25	22.85	
3	424.80	22.91	
4	425.02	22.89	
5	424.92	22.87	
Média	$425.0 \pm 0.4$	$22.88 \pm 0.04$	$53.8 \pm 0.1$
Resultado da literatura	$421.2\text{--}425.2^{\text{a}}$		

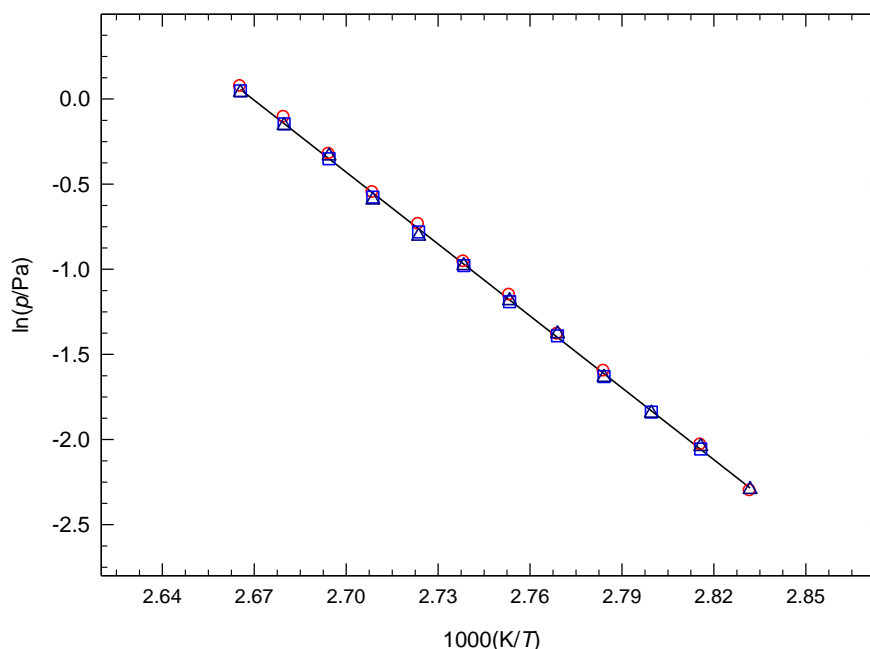
<sup>a</sup>Ref. [13]

### 3.5.2.2. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.182.** Pressões de vapor de sublimação do ácido 2-amino-5-metoxibenzóico determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

T/K	t/s	orifícios	m/mg			p/Pa			
			$m_p$	$m_m$	$m_g$	$p_p$	$p_m$	$p_g$	$p_{\text{média}}$
353.13	16406	A <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	2.46		5.42	0.100		0.101	0.100
355.15	27160	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	5.30	8.00	11.60	0.131	0.128	0.130	0.130
357.20	27160	B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>		10.05	14.35		0.159	0.158	0.158
359.18	27160	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	8.05	12.45	17.73	0.202	0.196	0.195	0.198
361.15	16649	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	6.18	9.45	13.64	0.251	0.249	0.252	0.251
363.20	16649	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	7.85	11.67	16.86	0.316	0.304	0.306	0.309
365.18	16649	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	9.29	14.54	20.80	0.384	0.376	0.376	0.379
367.16	16406	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	11.67	17.22	24.18	0.479	0.458	0.447	0.461
369.18	16406	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	13.69	21.30	29.96	0.577	0.562	0.553	0.564
371.14	10915	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	11.51	17.30	25.02	0.723	0.704	0.716	0.714
373.17	10915	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	14.44	21.42	30.53	0.898	0.864	0.856	0.873
375.17	10915	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	16.85	26.22	37.18	1.076	1.049	1.039	1.055

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01$  K,  $u(p) = \pm 0.01$  Pa. Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.



**Figura 3.43.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o ácido 2-amino-5-metoxibenzóico. ○, orifícios pequenos; □, orifícios médios; △, orifícios grandes.



### 3.5.2.4. Capacidades caloríficas

O valor  $C_{p,m}^o(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = 184.15 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , estimado computacionalmente [1] pelo método B3LYP/6-31G\*, foi inserido na equação 3.7 conduzindo ao valor  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -33.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 3.5.2.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

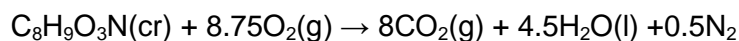
**Tabela 3.183.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do ácido 2-amino-5-metoxibenzóico, na fase cristalina

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^o(\theta)$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método de efusão)</i>								
353.1–375.2	364.15 <sup>d</sup>	$38.12 \pm 0.01$	0.340	$117.2 \pm 0.7$		0.9997	33.3 <sup>e</sup>	0.014
	298.15	$52.67 \pm 0.12$	$5.92 \cdot 10^{-5}$	$119.4 \pm 0.7$	$223.8 \pm 2.4$			

<sup>a</sup>os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado.

### 3.5.2.6. Energia mássica de combustão padrão

#### Reação de combustão



**Tabela 3.184.** Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$  MPa) do ácido 2-amino-5-metoxibenzóico, a  $T = 298.15$  K

Experiência nº	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{total})/\text{g}$	--	1.42264	1.40513	1.57306	--	1.49027
$m(\text{composto})/\text{g}$	0.76498	0.67374	0.66475	0.74417	0.54369	0.70526
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0.00295	0.00235	0.00312	0.00352	0.00340	0.00301
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	1.10951	0.97696	0.96558	1.08084	0.79072	1.02385
$\partial/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	16.08	15.89	15.88	15.81	15.38	15.99
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	0	0.1	0.1	0.1	0	0
$-\Delta U(\text{PBI})/\text{J}$	17763.99	15641.68	15459.54	17304.95	12658.85	16392.05
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	32.23	27.94	27.35	30.93	23.79	25.36
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	0.8	1.02	0.94	0.95	1.11	1.11
$\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	47.91	38.16	50.67	57.16	55.22	48.88
$\Delta U(\text{carbono})/\text{J}$		1.65				
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	13.69	11.92	11.76	13.28	9.48	12.54
$-\Delta_c U^0/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	23098.85	23102.84	23121.11	23117.81	23120.45	23119.52
% $\text{CO}_2$		99.983	100.032	100.082		100.07
$\langle \Delta_c U^0 \rangle = -(23113.4 \pm 4.0) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$						
$\langle \% \text{CO}_2 \rangle = 100.04 \pm 0.02$						

### 3.5.2.7. Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa

**Tabela 3.185.** Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases cristalina e gasosa do ácido 2-amino-5-metoxibenzóico, a  $T = 298.15$  K

$-\Delta_c U_m^0$	$-\Delta_c H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{cr})$	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{g})$
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$3863.7 \pm 1.7$	$3864.3 \pm 1.7$	$570.0 \pm 2.0$	$119.4 \pm 0.6$	$450.6 \pm 2.2$

### 3.5.2.8. Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa

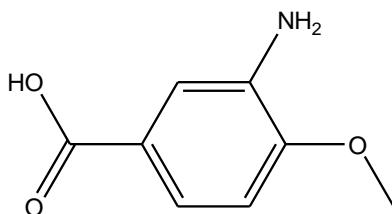
**Tabela 3.186.** Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases gasosa e cristalina do ácido 2-amino-5-metoxibenzóico, a  $T = 298.15$  K

Fase	$S_m^0$	$\Delta_{\text{cr}}^g S_m^0$	$-\Delta_f S_m^0$	$-\Delta_f G_m^0$	$\Delta_{\text{cr}}^g G_m^0$
	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
gasosa	$425.8^a$	$223.8 \pm 2.4$	611.7	$268.2 \pm 2.2$	$52.7 \pm 3.8^b$
cristalina	$202.0 \pm 2.4$		$835.5 \pm 2.4$	$320.9 \pm 3.1$	

<sup>a</sup>Calculado computacionalmente através do método B3LYP/6-31G\*; <sup>b</sup>calculado a partir de  $\Delta_f G_m^0(\text{g}) - \Delta_f G_m^0(\text{cr})$

### 3.5.3. Ácido 3-amino-4-metoxibenzóico

$C_8H_9NO_3$   
(CAS: 2840-26-8)



#### 3.5.3.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.187.** Origem, purificação e análise de pureza do ácido 3-amino-4-metoxibenzóico

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	11601HC	0.98	sublimação	0.9994	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.5.3.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.188.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do ácido 3-amino-4-metoxibenzóico.

Ensaio	$T_{fus} \text{ (onset)}$	$\Delta_{cr}^l H_m^o(T_{fus})$	$\Delta_{cr}^l S_m^o(T_{fus})$
	K	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	477.98	25.33	
2	477.71	25.36	
3	477.97	25.36	
4	477.86	25.29	
5	477.94	25.37	
6	477.74	25.31	
Média	$477.9 \pm 0.2$	$25.3 \pm 0.1$	$52.9 \pm 0.2$
Resultado da literatura	481.2–483.2		

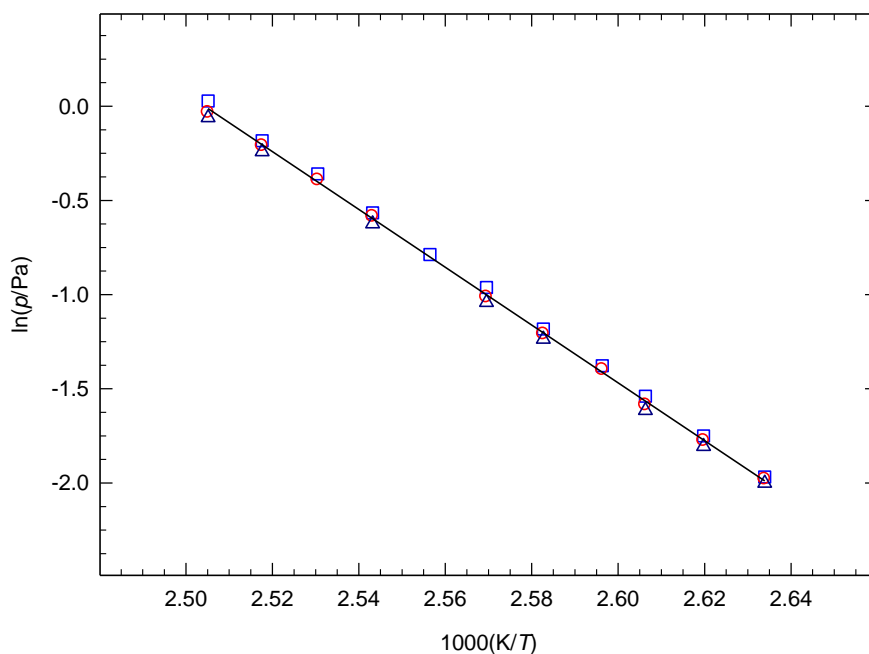
<sup>a</sup>Ref. [13]

### 3.5.3.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.189.** Pressões de vapor de sublimação do ácido 3-amino-4-metoxibenzóico determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

T/K	t/s	orifícios	m/mg			p/Pa			
			$m_p$	$m_m$	$m_g$	$p_p$	$p_m$	$p_g$	$p_{\text{média}}$
379.67	27357	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	5.51	8.40	11.71	0.140	0.138	0.135	0.138
381.72	27357	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	6.92	10.41	14.53	0.174	0.169	0.164	0.169
383.68	27357	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	8.33	12.68	17.64	0.215	0.205	0.199	0.206
385.16	19421	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	7.01	10.59		0.252	0.247		
387.19	19421	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	8.61	12.93	18.11	0.306	0.298	0.290	0.298
389.18	19421	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	10.45	15.86	22.07	0.382	0.363	0.353	0.366
391.17	13178	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	8.52			0.455			
393.21	13178	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	10.74	16.25	22.48	0.568	0.557	0.536	0.554
395.18	12884	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	12.71	18.99		0.698	0.676		
397.20	12884	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	15.31	23.00	32.08	0.832	0.811	0.786	0.810
399.18	12884	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	18.43	27.67	38.53	1.028	0.967	0.941	0.979

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01$  K,  $u(p) = \pm 0.01$  Pa. Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.



**Figura 3.44.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o ácido 3-amino-4-metoxibenzóico.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\triangle$ , orifícios grandes.

### 3.5.3.4. Capacidades caloríficas

Inseriu-se o valor  $C_{p,m}^o(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = 184.80 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , estimado computacionalmente pelo método B3LYP/6-31G\* [1], na equação 3.7, obtendo-se o valor  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -33.4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 3.5.3.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

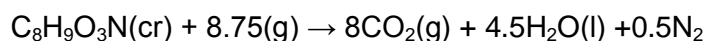
**Tabela 3.190.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do ácido 3-amino-4-metoxibenzóico, na fase cristalina

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_m^o(\theta)$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método de efusão)</i>								
324.1–346.2	389.42 <sup>d</sup>	40.45 ± 0.01	3.8·10 <sup>-1</sup>	127.4 ± 0.4		0.9999	33.4 <sup>e</sup>	0.007
	298.15	61.22 ± 0.10	1.9·10 <sup>-6</sup>	130.5 ± 0.4	232.4 ± 1.4			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado.

### 3.5.3.6. Energia mássica de combustão padrão

#### Reação de combustão



**Tabela 3.191.** Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$  MPa), do ácido 3-amino-4-metoxibenzóico, a  $T = 298.15$  K

Experiência nº	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{total})/\text{g}$	1.86461	--	1.63355	1.65945	1.66301	1.68926
$m(\text{composto})/\text{g}$	0.88289	0.82708	0.77397	0.78598	0.78737	0.80005
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0.00314	0.00280	0.00257	0.00249	0.00288	0.00260
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	1.28112	1.20106	1.12232	1.14093	1.14276	1.16036
$a/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	16.35	16.2	16.13	16.14	16.15	16.18
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	0	0.1	0.1	0	0	0
$-\Delta U(\text{PBI})/\text{J}$	20512.33	19230.52	17969.80	18267.34	18296.46	18578.44
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	34.2	35.57	29.31	30.98	30.39	31.04
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	0.52	0.75	0.62	0.59	0.78	0.64
$\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	50.99	45.47	41.74	40.44	46.77	42.22
$\Delta U(\text{carbono})/\text{J}$			6.60			
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	16.06	14.92	13.9	14.14	14.16	14.41
$-\Delta_c U^0/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	23118.49	23135.08	23116.46	23132.62	23121.45	23112.02
% $\text{CO}_2$	99.977		100.015	99.921	100.009	100.002
$\langle \Delta_c U^0 \rangle = -(23122.7 \pm 3.8) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$						
$\langle \% \text{CO}_2 \rangle = 99.99 \pm 0.02$						

### 3.5.3.7. Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa

**Tabela 3.192.** Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão, ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases cristalina e gasosa do ácido 3-amino-4-metoxibenzóico, a  $T = 298.15$  K

$-\Delta_c U_m^0$	$-\Delta_c H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{cr})$	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{g})$
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$3865.2 \pm 1.6$	$3865.8 \pm 1.6$	$568.5 \pm 1.9$	$130.5 \pm 0.9$	$438.0 \pm 2.1$

### 3.5.3.8. Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa

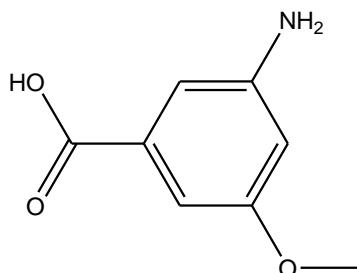
**Tabela 3.193.** Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases gasosa e cristalina do ácido 3-amino-4-metoxibenzóico, a  $T = 298.15$  K

Fase	$S_m^0$	$\Delta_{\text{cr}}^g S_m^0$	$-\Delta_f S_m^0$	$-\Delta_f G_m^0$	$\Delta_{\text{cr}}^g G_m^0$
	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
gasosa	$430.3^a$	$232.4 \pm 1.4$	607.2	$257.0 \pm 2.1$	$61.2 \pm 3.2^b$
cristalina	$197.9 \pm 1.4$		$839.7 \pm 1.4$	$318.2 \pm 2.4$	

<sup>a</sup>Calculado computacionalmente através do método B3LYP/6-31G\*; <sup>b</sup>calculado a partir de  $\Delta_f G_m^0(\text{g}) - \Delta_f G_m^0(\text{cr})$

### 3.5.4. Ácido 3-amino-5-metoxibenzóico

$C_8H_9NO_3$   
(CAS: 74165-74-5)



#### 3.5.4.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.194.** Origem, purificação e análise de pureza do ácido 3-amino-5-metoxibenzóico

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	04031MH	0.97	sublimação	0.9989	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.5.4.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.195.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do ácido 3-amino-5-metoxibenzóico

Ensaio	$T_{fus} \text{ (onset)}$	$\Delta_{cr}^l H_m^o(T_{fus})$	$\Delta_{cr}^l S_m^o(T_{fus})$
	K	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	457.10	22.35	
2	456.60	22.39	
3	457.00	22.41	
4	457.04	22.42	
5	456.95	22.45	
Média	$456.9 \pm 0.4$	$22.4 \pm 0.1$	$49.0 \pm 0.2$
Resultado da literatura	$453.2\text{--}458.2^a$		

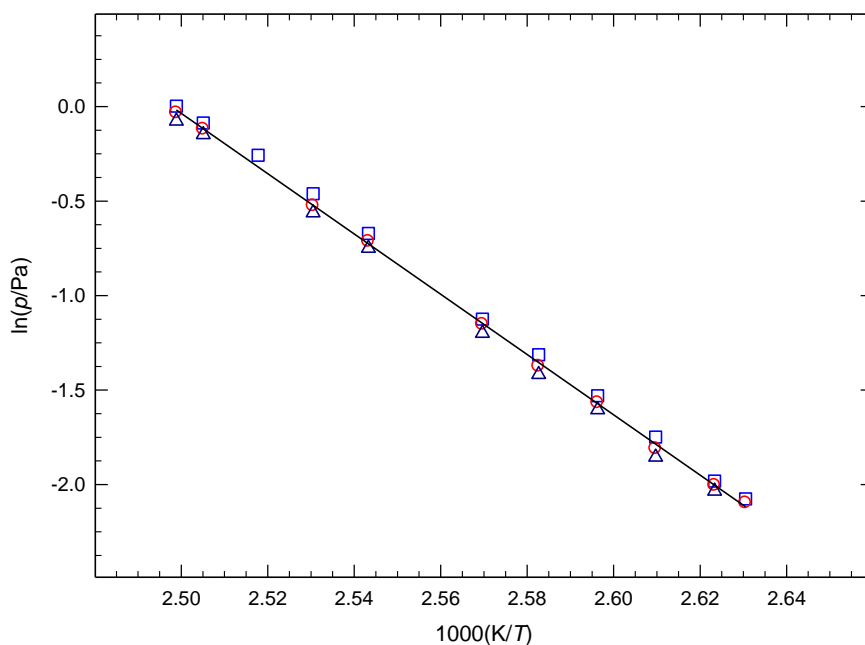
<sup>a</sup>Ref. [13]

### 3.5.4.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.196.** Pressões de vapor de sublimação do ácido 3-amino-5-metoxibenzóico determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

$T/K$	$t/s$	orifícios	$m/mg$			$p/Pa$		
			$m_p$	$m_m$	$m_g$	$p_p$	$p_m$	$p_g$
380.16	27117	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	4.90	7.40		0.125	0.123	
381.19	27117	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	5.45	8.21	11.47	0.138	0.135	0.131
383.18	27117	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	6.70	10.05	13.76	0.174	0.164	0.156
385.16	20482	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	6.35	9.43	12.95	0.217	0.208	0.201
387.20	20482	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	7.97	11.56	15.94	0.269	0.253	0.242
389.16	16308	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	7.54	11.31	15.37	0.325	0.316	0.301
393.19	11805	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	8.66	12.79	17.78	0.511	0.490	0.473
395.18	11805	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	10.41	15.58	21.50	0.631	0.591	0.570
397.18	11770	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	12.83			0.773		
399.19	11770	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	15.37	22.93	32.09	0.917	0.887	0.862
400.18	16308	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	22.72	34.02	47.94	1.003	0.940	0.926

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01$  K,  $u(p) = \pm 0.01$  Pa. Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.



**Figura 3.45.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para do 3-amino-5-metoxibenzóico.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\triangle$ , orifícios grandes.



### 3.5.4.4. Capacidades caloríficas

A partir do valor da capacidade calorífica da fase gasosa estimado computacionalmente através do método B3LYP/6-31G\* [1],  $C_{p,m}^o(g, 298.15\text{ K}) = 185.77\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  e utilizando a equação 3.7, estimou-se o valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -33.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 3.5.4.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

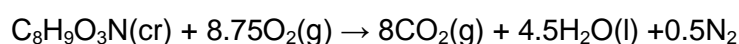
**Tabela 3.197.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do 3-amino-5-metoxibenzóico, na fase cristalina

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método de efusão)</i>								
380.2–400.2	390.17 <sup>d</sup>	$40.74 \pm 0.01$	$3.5 \cdot 10^{-1}$	$132.6 \pm 0.8$		0.9997	33.6 <sup>e</sup>	0.014
	298.15	$62.79 \pm 0.18$	$10.0 \cdot 10^{-7}$	$135.7 \pm 0.7$	$244.5 \pm 2.4$			

<sup>a</sup>os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado.

### 3.5.4.6. Energia mássica de combustão padrão

#### Reação de combustão



**Tabela 3.198.** Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$  MPa), do 3-amino-5-metoxibenzóico, a  $T = 298.15$  K

Experiência nº	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{total})/\text{g}$	0.78365		0.94235	1.07468	0.96916	1.25191
$m(\text{composto})/\text{g}$	0.3702	0.48934	0.44509	0.50769	0.45786	0.59268
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0.00243	0.00275	0.00303	0.00334	0.00298	0.00224
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	0.53952	0.71168	0.64871	0.73954	0.66753	0.86193
$\alpha/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	15.27	15.51	15.43	14.96	15.43	15.7
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	0	0	0.1	0.1	0	0
$-\Delta U(\text{PBI})/\text{J}$	8637.00	11393.67	10385.75	11839.70	10686.54	13799.58
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	14.13	19.84	17.43	18.4	20.74	26.69
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	1.02	0.9	0.84	0.84	1.1	0.78
$\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	39.46	44.66	49.21	54.24	48.4	36.38
$\Delta U(\text{carbono})/\text{J}$		10.56				
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	6.31	8.48	7.68	8.35	7.89	10.4
$-\Delta_c U^0/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	23168.83	23156.19	23167.07	23161.20	23171.95	23159.39
%CO <sub>2</sub>	100.096		99.997	100.017	100.098	99.931
$\langle \Delta_c U^0 \rangle = -(23164.1 \pm 2.5) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$						
$\langle \% \text{CO}_2 \rangle = 100.03 \pm 0.04$						

### 3.5.4.7. Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa

**Tabela 3.199.** Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão, ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases cristalina e gasosa do 3-amino-5-metoxibenzóico, a  $T = 298.15$  K

$-\Delta_c U_m^0$	$-\Delta_c H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{cr})$	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$	$-\Delta_f H_m^0(\text{g})$
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$3872.2 \pm 1.3$	$3872.8 \pm 1.3$	$561.5 \pm 1.7$	$135.7 \pm 1.4$	$425.8 \pm 2.0$

### 3.5.4.8. Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa

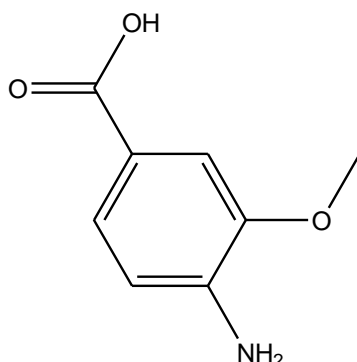
**Tabela 3.200.** Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão, ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases gasosa e cristalina do 3-amino-5-metoxibenzóico, a  $T = 298.15$  K

Fase	$S_m^0$	$\Delta_{\text{cr}}^g S_m^0$	$-\Delta_f S_m^0$	$-\Delta_f G_m^0$	$\Delta_{\text{cr}}^g G_m^0$
	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
gasosa	$433.1^a$		604.4	$245.6 \pm 2.0$	
		$244.5 \pm 2.4$			$62.8 \pm 2.0^b$
cristalina	$188.6 \pm 2.4$		$848.9 \pm 2.4$	$308.4 \pm 2.9$	

<sup>a</sup>Calculado computacionalmente através do método B3LYP/6-31G<sup>+</sup>; <sup>b</sup>calculado a partir de  $\Delta_f G_m^0(\text{g}) - \Delta_f G_m^0(\text{cr})$

### 3.5.5. Ácido 4-amino-3-metoxibenzóico

$C_8H_9NO_3$   
(CAS: 2486-69-3)



#### 3.5.5.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.201.** Origem, purificação e análise de pureza do ácido 4-amino-3-metoxibenzóico

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	05716ME	0.98	sublimação	0.9997	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.5.5.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.202.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do ácido 4-amino-3-metoxibenzóico

Ensaio	$T_{fus}$ (onset)	$\Delta_{cr}^l H_m^o(T_{fus})$	$\Delta_{cr}^l S_m^o(T_{fus})$
	K	$kJ \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
1	461.99	25.30	
2	462.09	25.13	
3	462.72	25.31	
4	462.81	25.34	
5	462.15	25.29	
Média	$462.4 \pm 0.8$	$25.3 \pm 0.2$	$54.7 \pm 0.4$
Resultado da literatura	$459.2-461.2^a$		

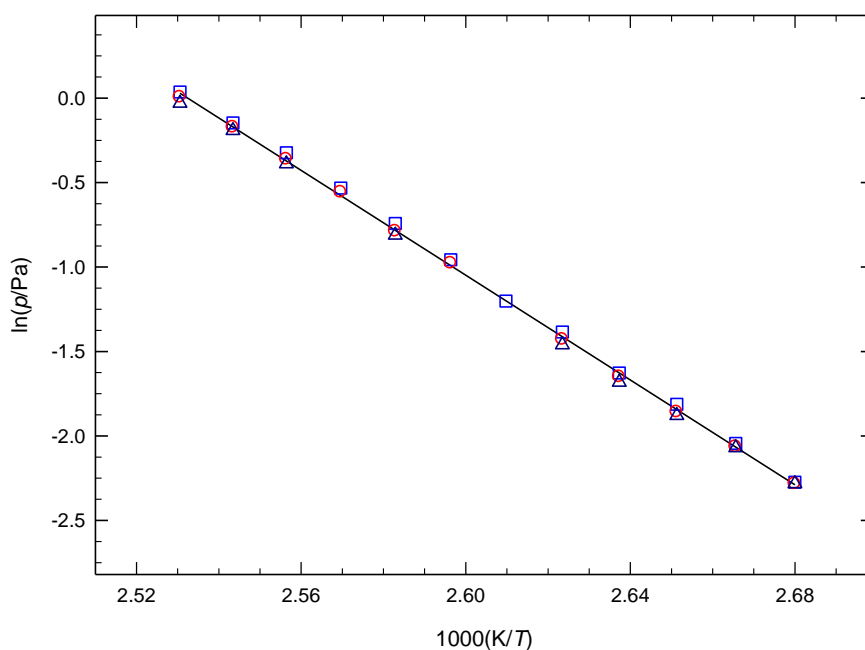
<sup>a</sup>Ref. [13]

### 3.5.5.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.203.** Pressões de vapor de sublimação do ácido 4-amino-3-metoxibenzóico determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

T/K	t/s	orifícios	m /mg			p/Pa			
			$m_p$	$m_m$	$m_g$	$p_p$	$p_m$	$p_g$	$p_{\text{média}}$
373.14	18909	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	2.83	4.32	6.16	0.103	0.102	0.102	0.102
375.15	22147	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	4.16	6.29	8.91	0.130	0.127	0.126	0.128
377.18	22147	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	5.30	7.80	11.00	0.163	0.156	0.153	0.157
379.17	22147	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	6.21	9.68	13.43	0.196	0.192	0.186	0.191
381.17	18909	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	6.90	10.18	14.20	0.250	0.240	0.232	0.241
383.18	18909	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	8.07			0.301			0.301
385.16	14408	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	7.92	11.97	16.95	0.384	0.376	0.374	0.378
387.17	14408	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	9.92	14.61	16.55	0.476	0.455	0.444	0.458
389.16	11048	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	9.24	13.90	19.70	0.587	0.573	0.570	0.577
391.17	11048	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	11.51	17.06	23.92	0.724	0.696	0.678	0.699
393.17	11048	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	13.37	20.80	29.20	0.864	0.841	0.826	0.844
395.17	14408	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	20.88	32.32	44.67	1.037	1.005	0.971	1.004

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01$  K,  $u(p) = \pm 0.01$  Pa. Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.



**Figura 3.46.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o ácido 4-amino-3-metoxibenzóico.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\triangle$ , orifícios grandes.

### 3.5.5.4. Capacidades caloríficas

O valor  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -33.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi calculado a partir do valor,  $C_{\text{p,m}}^{\circ}(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = 185.10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  [1], estimado pelo método B3LYP/6-31G\* e utilizando a equação 3.7.

### 3.5.5.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

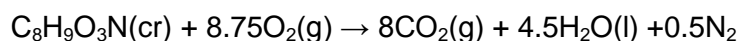
**Tabela 3.204.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do ácido 4-amino-3-metoxibenzóico, na fase cristalina

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\theta)$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\circ}$	$S^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método de efusão)</i>								
373.1–395.2	384.16 <sup>d</sup>	40.27 ± 0.02	3.4 · 10 <sup>-1</sup>	129.1 ± 0.9		0.9995	33.5 <sup>e</sup>	0.017
	298.15	60.51 ± 0.20	2.5 · 10 <sup>-6</sup>	132.0 ± 0.9	239.8 ± 3.1			

<sup>a</sup>os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado.

### 3.5.5.6. Energia mássica de combustão padrão

#### Reação de combustão



**Tabela 3.205.** Energia mássica de combustão padrão, ( $p^0 = 0.1$  MPa), do ácido 4-amino-3-metoxibenzóico, a  $T = 298.15$  K

Experiência nº	1	2	3	4	5	6
$m(\text{CO}_2, \text{total})/\text{g}$	1.72439		1.75244	1.68830	1.74305	1.31104
$m(\text{composto})/\text{g}$	0.60136	0.57202	0.55586	0.4226	0.53824	0.40418
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0.00269	0.00232	0.00352	0.00290	0.00274	0.00313
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	1.29906	1.34339	1.35038	1.3636	1.35175	1.0166
$\partial/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	16.50	16.59	16.61	16.73	16.6	16.07
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	0	0	0.1	0	0	0
$-\Delta U(\text{PBI})/\text{J}$	20799.38	21509.30	21621.69	21833.51	21643.00	16276.07
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	29.13	28.66	28	22.03	29.79	23.24
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	0.91	0.91	1.04	0.49	1.09	1.09
$\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	43.69	37.68	57.16	47.1	44.5	50.83
$\Delta U(\text{óleo})/\text{J}$	6872.92	8281.57	8743.10	12046.96	9177.73	6897.46
$\Delta U(\text{carbono})/\text{J}$		6.93	7.59	11.55	4.62	3.3
$\Delta U_{\text{c}}/\text{J}$	12.56	12.41	12.25	10.66	12.01	8.76
$-\Delta_{\text{c}}U^0/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	23016.30	22999.04	23007.18	22996.47	23007.56	23007.27
% $\text{CO}_2$	100.044		100.080	99.912	100.084	100.071
$\langle \Delta_{\text{c}}U^0 \rangle = -(23005.6 \pm 2.9) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$						
$\langle \% \text{CO}_2 \rangle = 100.04 \pm 0.03$						

### 3.5.5.7. Entalpia molar de formação padrão em fases cristalina e gasosa

**Tabela 3.206.** Energia e entalpias molares de combustão e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), nas fases cristalina e gasosa do ácido 4-amino-3-metoxibenzóico, a  $T = 298.15$  K

$-\Delta_{\text{c}}U_{\text{m}}^0$	$-\Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^0$	$-\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^0(\text{cr})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0$	$-\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^0(\text{g})$
$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$3845.7 \pm 1.5$	$3846.3 \pm 1.5$	$588.0 \pm 1.8$	$132.0 \pm 0.9$	$455.9 \pm 2.2$

### 3.5.5.8. Entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão em fases cristalina e gasosa

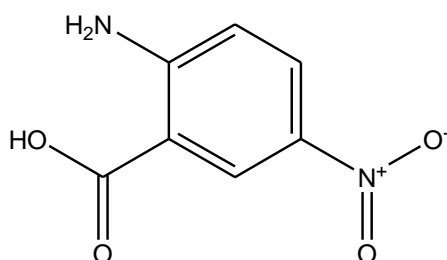
**Tabela 3.207.** Entropias e energias de Gibbs molares de sublimação e de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), das fases gasosa e cristalina do ácido 4-amino-3-metoxibenzóico, a  $T = 298.15$  K

Fase	$S_{\text{m}}^0$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^0$	$-\Delta_{\text{f}}S_{\text{m}}^0$	$-\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^0$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^0$
	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
gasosa	$430.4^{\text{a}}$	$239.8 \pm 3.1$	607.1	$275.0 \pm 2.2$	$60.5 \pm 4.2^{\text{b}}$
cristalina	$190.6 \pm 3.1$		$846.9 \pm 3.1$	$335.5 \pm 3.6$	

<sup>a</sup>Calculado computacionalmente através do método B3LYP/6-31G\*; <sup>b</sup>calculado a partir de  $\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^0(\text{g}) - \Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^0(\text{cr})$

### 3.5.6. Ácido 2-amino-5-nitrobenzóico

$C_7H_6N_2O_4$   
(CAS:616-79-5)



#### 3.5.6.1. Purificação e análise de pureza

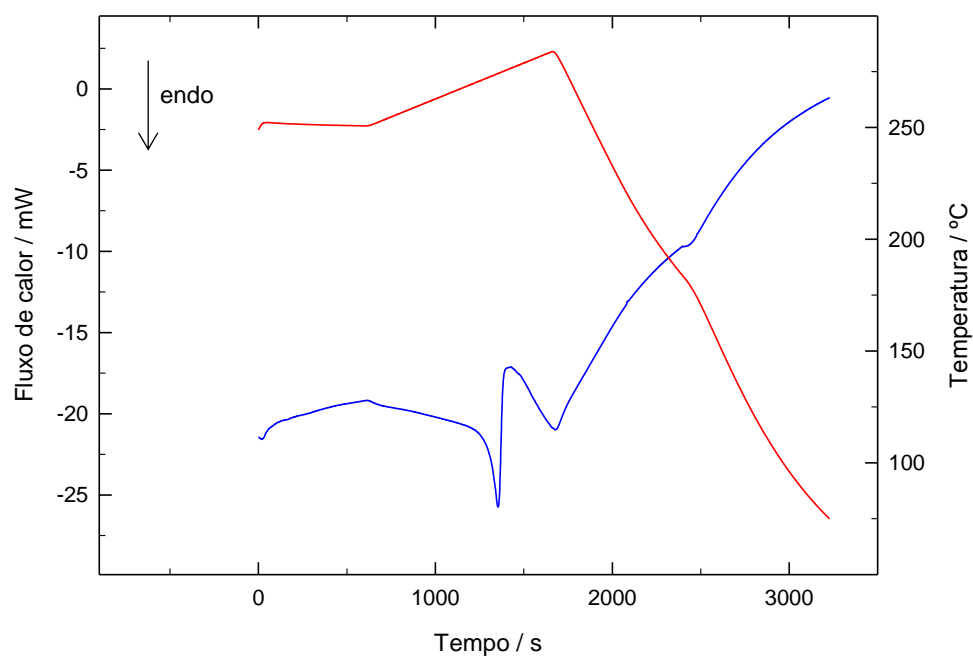
**Tabela 3.208.** Origem, purificação e análise de pureza do ácido 2-amino-5-nitrobenzóico

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	18960A	0.95	sublimação	0.9973	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.5.6.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

O ácido 2-amino-5-nitrobenzóico sofre decomposição durante a fusão, a  $T \approx 543$  K.



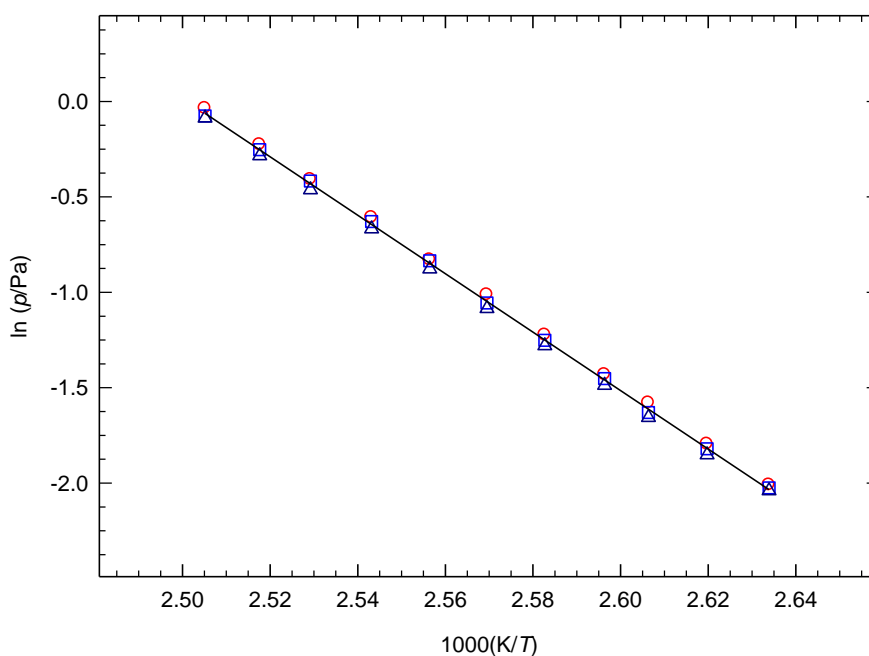
**Figura 3.47.** Representação gráfica do termograma obtido por DSC para o ácido 2-amino-5-nitrobenzóico.

### 3.5.6.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.209.** Pressões de vapor de sublimação do ácido 2-amino-5-nitrobenzóico determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

T/K	t/s	orifícios	m/mg			p/Pa			
			$m_p$	$m_m$	$m_g$	$p_p$	$p_m$	$p_g$	$p_{\text{média}}$
379.67	27357	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	5.51	8.4	11.71	0.134	0.132	0.130	0.132
381.72	27357	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	6.92	10.41	14.53	0.166	0.162	0.157	0.162
383.68	27357	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	8.33	12.81	17.64	0.206	0.196	0.191	0.198
385.16	19421	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	6.94	10.49	14.42	0.239	0.234	0.226	0.233
387.19	19421	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	8.61	12.93	18.11	0.294	0.286	0.278	0.286
389.18	19421	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	10.35	15.86	22.07	0.363	0.348	0.338	0.350
391.17	13178	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	8.52	13.08	17.84	0.436	0.434	0.416	0.429
393.21	13178	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	10.74	16.25	22.48	0.544	0.533	0.513	0.530
395.38	13178	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	12.77	20.23	27.68	0.664	0.659	0.630	0.651
397.20	12884	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	15.31	23.00	32.08	0.797	0.777	0.753	0.776
399.18	12884	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	18.03	27.67	39.17	0.964	0.927	0.917	0.936

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01$  K,  $u(p) = \pm 0.01$  Pa. Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.



**Figura 3.48.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para ácido 2-amino-5-nitrobenzóico.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\triangle$ , orifícios grandes.



### 3.5.6.4. Capacidades caloríficas

Através do método de contribuição de grupos desenvolvido por Domalski e Hearing [3], estimou-se o valor  $C_{p,m}^o(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) = 191.10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Inserindo este valor na equação 3.6, estimou-se o valor  $\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -29.4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Os valores das contribuições dos grupos utilizados nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.210:

**Tabela 3.210.** Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina

Grupo	$C_{p,m}^o(\text{cristal}) / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_B\text{-(H)}\text{C}_{B2}$	20.13
$\text{C}_B\text{-(CO)}\text{C}_{B2}$	-42.89
$\text{CO-C}_B\text{-O}$	43.75
$\text{O-(H)-CO}$	44.60
$\text{N-(H)}_2\text{-C}_B$	26.00
$\text{C}_B\text{-(N)}\text{C}_{B2}$	13.00
$\text{C}_B\text{-(NO}_2\text{)}\text{C}_{B2}$	50.96
$\text{NH}_2/\text{COOH}$ correção orto	-4.71

### 3.5.6.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

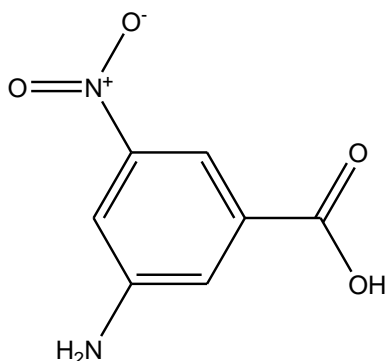
**Tabela 3.211.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do ácido 2-amino-5-nitrobenzóico, na fase cristalina

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr}}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{\text{cr}}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método de efusão)</i>								
379.7–399.2	389.43 <sup>d</sup>	$40.59 \pm 0.01$	$3.6 \cdot 10^{-1}$	$127.4 \pm 0.4$		0.9999	29.4 <sup>e</sup>	0.006
	298.15	$61.27 \pm 0.08$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$130.0 \pm 0.4$	$230.5 \pm 1.4$			

<sup>a</sup>os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.15; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado.

### 3.5.7. Ácido 3-amino-5-nitrobenzóico

$C_7H_6N_2O_4$   
(CAS: 618-84-8)



#### 3.5.7.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.212.** Origem, purificação e análise de pureza do ácido 3-amino-5-nitrobenzóico

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Alfa-aesar	10127232	0.98	sublimação	0.9981	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa.

#### 3.5.7.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.213.** Temperatura, entalpia e entropia molares do ácido 3-amino-5-nitrobenzóico.

Ensaio	$T_{\text{fus}}$ (onset)	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$
	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	492.37	26.03	
2	492.38	26.49	
3	492.35	26.68	
4	492.56	26.75	
5	492.31	26.39	
6	492.52	25.82	
Média	$492.4 \pm 0.2$	$26.4 \pm 0.7$	$53.6 \pm 1.4$
Resultado da literatura	$487.2\text{--}491.2^{\text{a}}$		

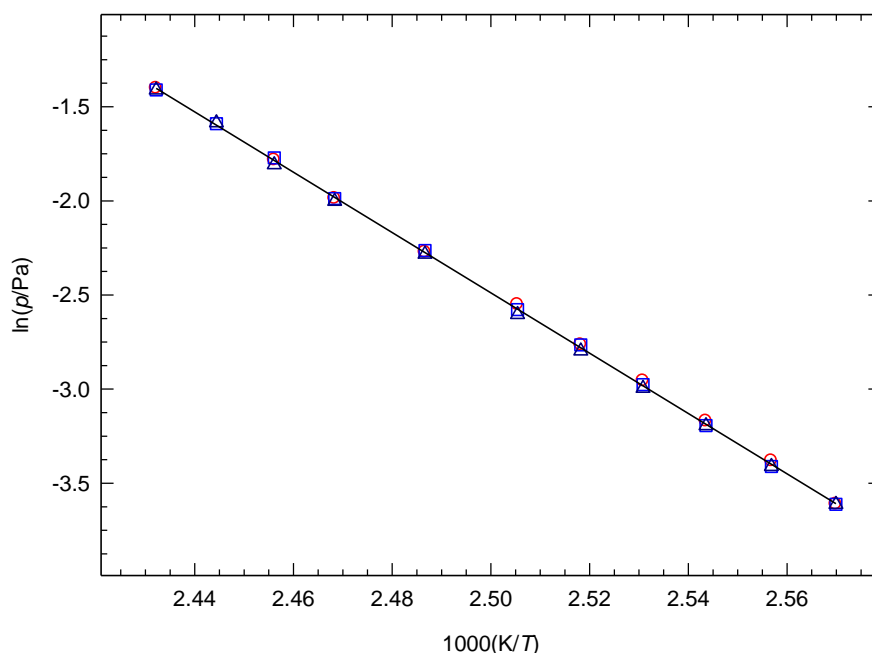
<sup>a</sup>Ref. [20].

### 3.5.7.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.214.** Pressões de vapor de sublimação do ácido 3-amino-5-nitrobenzóico determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

T/K	t/s	orifícios	m/mg			p/Pa			
			$m_p$	$m_m$	$m_g$	$p_p$	$p_m$	$p_g$	$p_{\text{média}}$
389.12	29529	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	1.20	1.82	2.57	0.027	0.027	0.027	0.027
391.11	29529	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	1.50	2.25	3.22	0.034	0.033	0.033	0.033
393.15	29529	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	1.82	2.85	4.01	0.042	0.041	0.041	0.041
395.13	20521	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	1.56	2.40	3.34	0.052	0.051	0.050	0.051
397.11	20521	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	1.92	2.96	4.17	0.063	0.063	0.061	0.062
399.14	20521	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	2.32	3.59	5.03	0.078	0.076	0.074	0.076
402.15	14754	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	2.23	3.45	4.82	0.103	0.104	0.102	0.103
405.13	14754	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	2.98	4.6	6.54	0.137	0.137	0.135	0.136
407.15	14754	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	3.57	5.75	7.92	0.168	0.170	0.164	0.167
409.10	14428	B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>		6.67	9.65		0.204	0.205	0.205
411.15	14428	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	5.08	8.04	11.51	0.246	0.244	0.244	0.245

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01$  K,  $u(p) = \pm 0.01$  Pa. Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.



**Figura 3.49.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o ácido 3-amino-5-nitrobenzóico.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\triangle$ , orifícios grandes.

### 3.5.7.4. Capacidades caloríficas

A partir do valor  $C_{p,m}^o(\text{cr}) = 188.59 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  estimado pelo método de contribuição de grupos desenvolvido por Domalski e Hearing [3], e utilizando a equação 3.6, estimou-se o valor  $\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -29.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Os valores das contribuições dos grupos utilizados nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.210, mas substitui-se a correcção *orto* ( $\text{NH}_2/\text{COOH}$ ) pela correcção *meta* ( $\text{NH}_2/\text{COOH}$ ), cuja contribuição é de  $-7.22 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 3.5.7.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

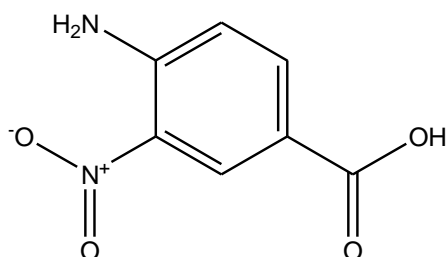
**Tabela 3.215.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do ácido 3-amino-5-nitrobenzóico, na fase cristalina

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr}}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{\text{cr}}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método de efusão)</i>								
389.1–411.2	400.14 <sup>d</sup>	$46.53 \pm 0.01$	$8.4 \cdot 10^{-2}$	$133.2 \pm 0.4$		0.9999	29.0 <sup>e</sup>	0.067
	298.15	$69.04 \pm 0.10$	$8.0 \cdot 10^{-8}$	$136.2 \pm 0.4$	$224.7 \pm 1.4$			

<sup>a</sup>os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke -Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado.

### 3.5.8. Ácido 4-amino-3-nitrobenzóico

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$   
(CAS:1588-83-6)



### 3.5.8.1. Purificação e análise de pureza

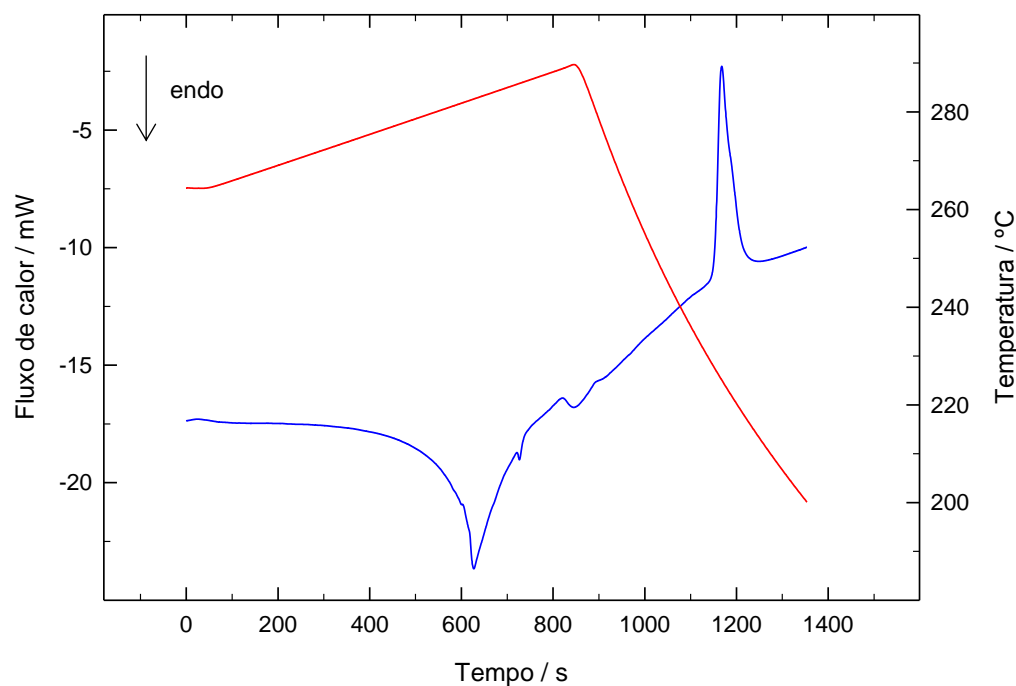
**Tabela 3.216.** Origem, purificação e análise de pureza do ácido 4-amino-3-nitrobenzóico

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	10110575	0.97	sublimação	0.9984	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

### 3.5.8.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

O ácido 4-amino-3-nitrobenzóico evidenciou decomposição durante a fusão, a  $T \approx 553$  K.



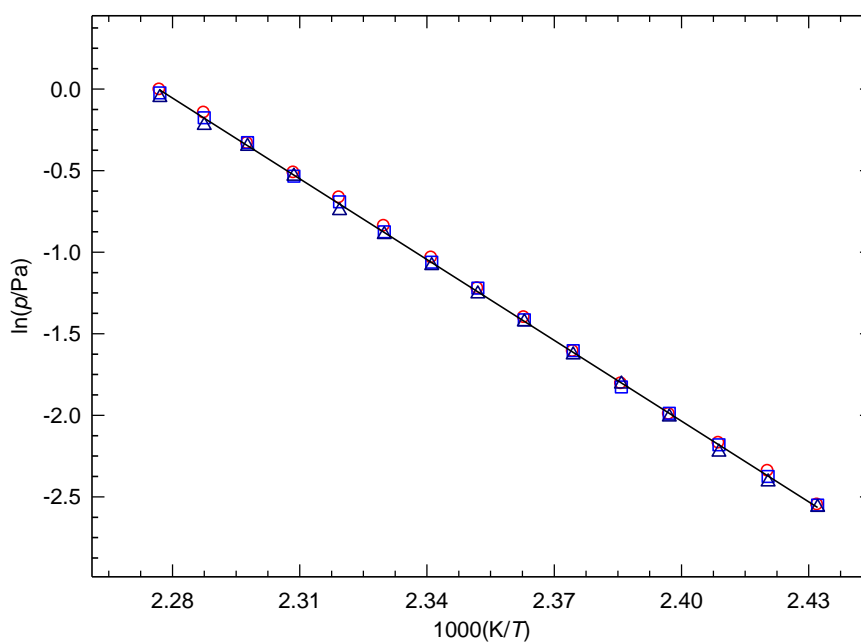
**Figura 3.50.** Representação gráfica do termograma obtido por DSC para o ácido 4-amino-3-nitrobenzóico.

### 3.5.8.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.217.** Pressões de vapor de sublimação do ácido 4-amino-3-nitrobenzóico determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

T/K	t/s	orifícios	m/mg			p/Pa			
			$m_p$	$m_m$	$m_g$	$p_p$	$p_m$	$p_g$	$p_{\text{média}}$
411.17	21609	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	2.43	3.76	5.25	0.078	0.078	0.077	0.078
413.15	21609	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	3.03	4.53	6.29	0.096	0.093	0.090	0.093
415.14	21609	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	3.51	5.56	7.58	0.114	0.113	0.108	0.112
417.17	19529	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	3.82	5.92	8.23	0.136	0.137	0.134	0.136
419.14	19529	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	4.69	7.04	10.34	0.164	0.161	0.164	0.163
421.15	19529	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	5.52	8.85	12.36	0.200	0.201	0.196	0.199
423.20	18138	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	6.35	9.70	13.65	0.246	0.243	0.240	0.243
425.17	18138	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	7.68	11.89	16.53	0.294	0.295	0.285	0.291
427.15	18138	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	9.04	14.08	19.72	0.355	0.346	0.339	0.347
429.20	16655	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	10.15	15.18	21.22	0.431	0.417	0.410	0.419
431.15	16655	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	12.23	18.42	25.11	0.513	0.501	0.475	0.496
433.16	16655	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	13.87	21.71	31.05	0.598	0.586	0.586	0.590
435.22	11407	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	11.48	17.82	24.80	0.716	0.720	0.704	0.713
437.16	11407	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	13.98	20.96	28.80	0.863	0.839	0.801	0.834
439.17	11407	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	15.70	24.63	34.28	0.994	0.977	0.950	0.974

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01$  K,  $u(p) = \pm 0.01$  Pa. Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.



**Figura 3.51.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o ácido 4-amino-3-nitrobenzóico.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\triangle$ , orifícios grandes.

### 3.5.8.4. Capacidades caloríficas

O valor  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -30.1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi estimado através da equação 3.6, a partir do valor da capacidade calorífica da fase cristalina,  $C_{p,m}^{\text{o}}(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) = 195.81 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , estimado pelo método de contribuição de grupos proposto por Domalski e Hearing [3]. Os valores das contribuições de grupos utilizados nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.210.

### 3.5.8.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

**Tabela 3.218.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do ácido 4-amino-3-nitrobenzóico, na fase cristalina

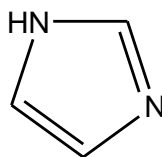
$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método de efusão)</i>								
411.2–439.2	425.17 <sup>d</sup>	45.09 ± 0.01	2.9.10 <sup>-1</sup>	137.2 ± 0.4		0.9999	30.1 <sup>e</sup>	0.010
	298.15	73.25 ± 0.10	1.5.10 <sup>-8</sup>	141.0 ± 0.4	227.2 ± 3.4			

<sup>a</sup>os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado.

## 3.6. Compostos heterocíclicos azotados

### 3.6.1. Imidazol

$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$   
(CAS: 288-32-4)



### 3.6.1.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.219.** Origem, purificação e análise de pureza do imidazol

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	BCBB7857	0.9996	sublimação	0.9996	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa.

### 3.6.1.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.220.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do imidazol

Ensaio	$T_{\text{fus}}(\text{onset}) / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{tr}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	359.36	12.98				
2	359.20	13.00				
3	359.50	13.13				
4	359.43	13.12				
5	359.24	13.07				
6	359.25	13.00				
Média	$359.3 \pm 0.2$	$13.1 \pm 0.1$	$36.5 \pm 0.3$			
Literatura	$361.9^{\text{a}}$	$12.8^{\text{a}}$				
	$362.69^{\text{b}}$ (PT)	$12.8^{\text{b}}$				
	$363.7^{\text{c}}$	$12.5^{\text{c}}$				
	$361.2\text{--}364.2^{\text{d}}$					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ e $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ apresentados na tabela 3.223; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				360.00	$13.8 \pm 0.4$	$11.1 \pm 0.4$

<sup>a</sup>Ref. [42]; <sup>b</sup>Ref. [43], (PT), ponto triplo; <sup>c</sup>Ref. [44]; <sup>d</sup>Ref. [13]

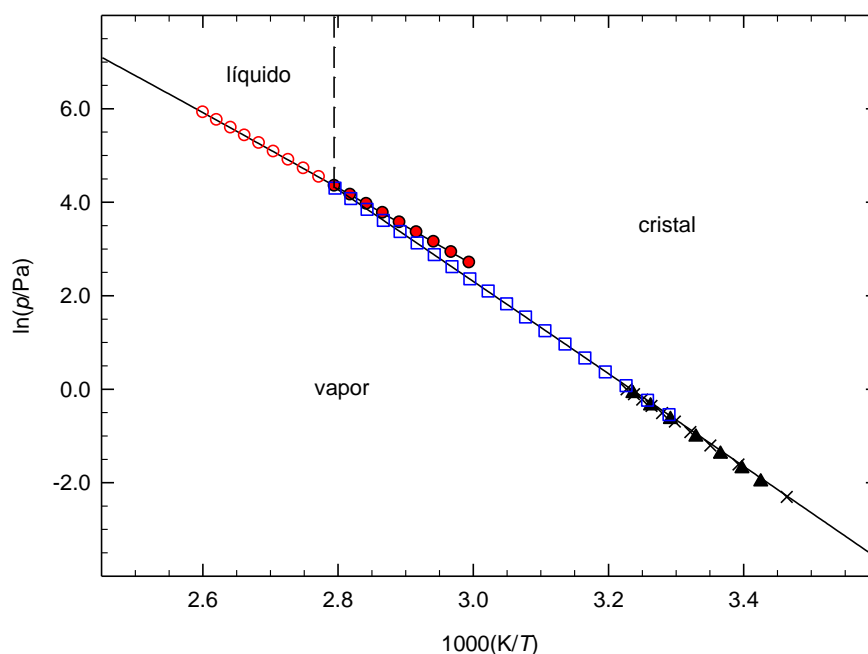


### 3.6.1.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.221.** Pressões de vapor do imidazol determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p	Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p	Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
4	303.99	0.58	0.8	16	324.96	4.69	0.0	8	345.83	29.23	0.3
19	306.97	0.79	0.1	5	327.95	6.21	0.5	12	348.80	37.01	-0.3
1	309.99	1.08	0.0	15	330.92	8.19	1.2	9	351.77	46.93	-0.2
18	312.98	1.45	-1.1	6	333.90	10.63	0.7	11	354.75	59.20	-0.4
2	315.94	1.95	-1.0	14	336.88	13.77	0.5	10	357.72	73.94	-1.1
17	318.92	2.63	-0.3	7	339.86	17.82	0.7				
3	321.97	3.50	-1.0	13	342.84	22.89	0.6				
<i>Fase líquida</i>											
30	333.90	14.9	-0.4	24	351.75	52.2	-0.1	32	369.63	159.6	-0.1
29	336.89	18.6	0.0	23	354.76	63.5	-0.2	36	372.60	191.2	0.7
28	339.86	23.1	0.3	22	357.72	76.8	-0.2	33	375.56	224.9	-0.1
27	342.84	28.5	0.1	21	360.69	92.9	0.1	35	378.51	265.5	-0.1
26	345.81	35.1	0.3	20	363.67	111.2	-0.4	34	381.51	313.4	-0.1
25	348.80	43.0	0.2	31	366.66	133.6	-0.2	37	384.48	368.8	0.1

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 20, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Nos ensaios de 21 a 37, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 2, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.1 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.52.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o imidazol.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor;  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 360.00 \text{ K}$ ;  $p = 88.86 \text{ Pa}$ );  $\blacktriangle$ , Ref. [45] X, Ref. [46].

### 3.6.1.4. Capacidades caloríficas

O valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -17.7 \pm 4.0\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi estimado a partir da diferença entre o valor da capacidade calorífica da fase cristalina publicada na literatura,  $C_{p,m}^o(\text{cr}, (298.15\text{ K})) = 89.3\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  [43] e o valor estimado  $C_{p,m}^o(\text{g}, 298.15\text{ K}) = 71.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Este último valor, foi obtido a partir do valor  $C_{p,m}^o(\text{g}, 298.15\text{ K}) = 85.1\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  apresentado na literatura para o 1-metilimidazol [47] recorrendo ao método de contribuição de grupos desenvolvido por Domalski e Hearing [3]. O valor da contribuição dos grupos utilizados nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.222:

**Tabela 3.222.** Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase gasosa

Grupo	$C_{p,m}^o(\text{gas}) / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
C(H) <sub>3</sub> -(N)	25.73
N-(H)(C) <sub>2</sub>	12.28

O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -(60.5 \pm 6.2)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida do imidazol.

### 3.6.1.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

**Tabela 3.223.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do imidazol, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
304.0–357.7	330.86 <sup>d</sup>	25.93 ± 0.01	8.06	81.9 ± 0.1				
	360.00 <sup>f</sup>	21.03 ± 0.01	88.86	81.4 ± 0.1		1.0000	(17.7 ± 4.0) <sup>e</sup>	0.007
	298.15	31.49 ± 0.01	0.30	82.4 ± 0.1	170.8 ± 0.3			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo.

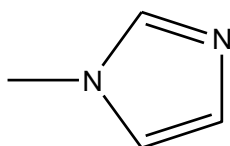
**Tabela 3.223. (continuação)**

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}$	$s^c$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
<i>Fase cristalina (literatura)<sup>d</sup></i>								
292.0–309.0	298.15	31.68 ± 0.01	0.28	83.1 ± 0.1	172.5 ± 0.3	1.0000	(17.7 ± 4.0) <sup>e</sup>	0.002
<i>Fase cristalina (literatura)<sup>f</sup></i>								
288.7–309.9	298.15	31.60 ± 0.01	0.29	80.8 ± 0.1	165.0 ± 0.3	1.0000	(17.7 ± 4.0) <sup>e</sup>	0.001
<i>Fase líquida (método estático)<sup>g</sup></i>								
333.9–384.5	359.19 <sup>h</sup>	21.13 ± 0.01	84.58	67.6 ± 0.1				
	360.00 <sup>i</sup>	21.03 ± 0.01	88.86	67.6 ± 0.4		1.0000	(60.5 ± 6.2)	0.003
	298.15	29.37 ± 0.03	0.72	71.3 ± 0.4	140.6 ± 1.4			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>valores calculados a partir dos resultados apresentados na referência [45] utilizando o valor  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -17.7 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$ ; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>valor calculado a partir dos resultados apresentados na referência [46] utilizando o valor  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -17.7 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$ ; <sup>g</sup>incluindo líquido sobreaquecido; <sup>h</sup>temperatura média; <sup>i</sup>temperatura do ponto triplo.

### 3.6.2. 1-Metilimidazol

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>  
(CAS: 616-47-7)



#### 3.6.2.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.224.** Origem, purificação e análise de pureza do 1-metilimidazol

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Alfa-Aesar	23096AM	0.9988	Não realizada	0.9988	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

### 3.6.2.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.225.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do 1-metilimidazol

Ensaio	$T_{\text{fus}}(\text{onset}) / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	268.53	12.35				
2	268.72	12.42				
3	268.39	12.09				
4	268.57	12.97				
5	268.18	12.18				
6	268.98	11.96				
Média	$268.6 \pm 0.6$	$12.3 \pm 0.7$	$45.8 \pm 2.6$			
Literatura	$272.16 \pm 0.01^{\text{a}}$	$12.11 \pm 0.02^{\text{a}}$				
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{f}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ apresentados na tabela 3.228; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				269.00	$13.7 \pm 0.5$	$14.9 \pm 0.5$

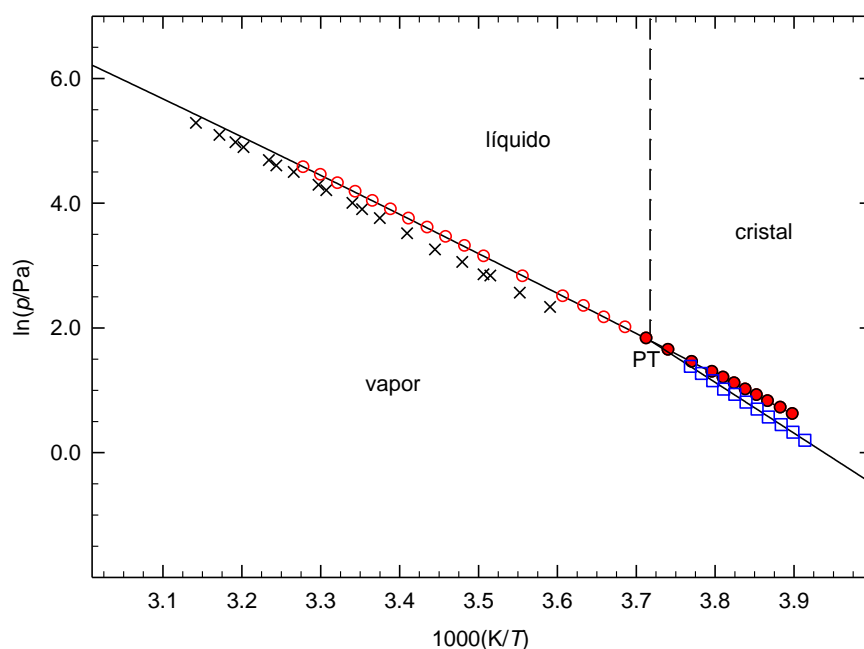
<sup>a</sup>Ref. [47]

### 3.6.2.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.226.** Pressões de vapor do 1-metilimidazol determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p^{\text{b}}$
<i>Fase cristalina</i>											
4	255.52	1.22	-0.4	2	259.53	2.01	0.3	9	263.37	3.17	0.2
5	256.50	1.39	0.4	7	260.48	2.25	0.1	10	264.36	3.56	0.2
3	257.48	1.57	0.5	1	261.45	2.55	1.0	11	265.35	4.00	0.4
6	258.57	1.77	-0.6	8	262.41	2.77	-2.1				
<i>Fase líquida</i>											
38	256.47	1.84	-0.3	29	267.28	5.15	-0.4	14	289.06	31.46	0.1
37	257.48	2.04	-0.1	28	269.27	6.18	0.0	22	291.04	36.55	0.2
36	258.55	2.26	-0.4	27	271.23	7.39	0.5	15	293.04	42.24	0.0
35	259.50	2.49	0.0	26	273.22	8.66	-1.0	21	295.03	49.00	0.4
34	260.46	2.73	0.0	25	275.16	10.42	0.9	16	297.03	56.08	-0.5
33	261.42	3.01	0.5	24	277.18	12.15	-0.7	20	298.98	64.98	0.6
32	262.38	3.30	0.6	12	281.14	16.75	-1.1	17	300.98	74.51	0.4
31	263.36	3.62	0.6	23	285.09	23.06	-0.5	19	302.96	85.20	0.3
30	265.16	4.25	-0.1	13	287.07	27.25	0.9	18	304.98	96.35	-1.0

<sup>a</sup>A medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025$  ( $p/\text{Pa}$ ). Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.53.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o 1-metilimidazol.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor;  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 269.00$  K;  $p = 6.03$  Pa); X, Ref. [47]

### 3.6.2.4. Capacidades caloríficas

O valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -(18.1 \pm 8.0) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  estimado para o 1-metilimidazol foi calculado a partir da diferença entre o valor da capacidade calorífica da fase gasosa publicada na literatura,  $C_{p,m}^o(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = 85.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  [47] e o valor  $C_{p,m}^o(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) = 103.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  estimado para este composto a partir do valor  $C_{p,m}^o(\text{cr})(298.15 \text{ K}) = 89.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  apresentada na literatura para o imidazol [43], utilizando o método de contribuição de grupos desenvolvido por Chickos *et al.* [4]. As contribuições de grupos utilizadas nesta estimativa estão apresentadas na tabela 3.227:

**Tabela 3.227.** Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina

Grupo	$C_{p,m}^o(\text{cristal}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{C(H)}_3 - (\text{N})$	36.6
$\text{N} - (\text{C}_c)_2(\text{C})$	1.21
$\text{N(H)} - (\text{C}_c)_2$	23.9

O valor  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\text{o}}$  (298.15 K) =  $-(64.3 \pm 7.7) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida do 1-metilimidazol.

### 3.6.2.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

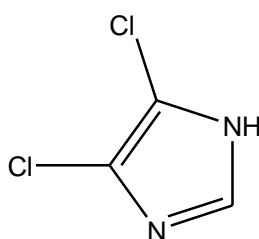
**Tabela 3.228.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do 1-metilimidazol, nas fases cristalina e líquida.

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\text{o}}$	$s^c$
K	K	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
255.5–265.4	260.44 <sup>d</sup>	$23.19 \pm 0.01$	2.23	$67.6 \pm 0.5$				
	269.00 <sup>f</sup>	$21.73 \pm 0.01$	6.03	$67.5 \pm 0.5$		0.9996	$(18.1 \pm 8.0)^e$	0.009
	298.15	$16.80 \pm 0.01$	114.0	$66.9 \pm 0.5$	$168.2 \pm 1.6$			
<i>Fase líquida (método estático)<sup>g</sup></i>								
256.5–305.0	280.73 <sup>d</sup>	$20.35 \pm 0.01$	16.35	$53.1 \pm 0.1$				
	269.00 <sup>f</sup>	$21.73 \pm 0.01$	6.03	$53.8 \pm 0.2$		1.0000	$(64.3 \pm 7.7)$	0.006
	298.15	$18.35 \pm 0.01$	60.98	$52.0 \pm 0.2$	$112.7 \pm 0.5$			
<i>Fase líquida (literatura)<sup>h</sup></i>								
278.5–318.3	298.15	$18.87 \pm 0.01$	49.45	$55.2 \pm 0.2$	$121.9 \pm 0.7$	0.9997	$(64.3 \pm 7.7)$	0.016

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>incluindo líquido sobreaquecido; <sup>h</sup>valor calculado a partir dos resultados apresentados na referência [47] utilizando o valor  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\text{o}}$  (298.15 K) =  $-64.3 \pm 7.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

### 3.6.3. 4,5-Dicloroimidazol

$\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$   
(CAS: 15965-30-7)



### 3.6.3.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.229.** Origem, purificação e análise de pureza do 4,5-dicloroimidazol

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	MKBB7431	0.993	sublimação	0.9981	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa.

### 3.6.3.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.230.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do 4,5-dicloroimidazol

Ensaio	$T_{\text{fus}}(\text{onset})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$
	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	456.59	17.66	
2	456.90	17.49	
3	456.83	17.78	
4	456.79	17.59	
5	456.54	17.69	
6	456.73	17.51	
Média	$456.7 \pm 0.3$	$17.6 \pm 0.6$	$38.5 \pm 1.3$
Resultado da literatura	$456.2\text{--}458.2^{\text{a}}$		

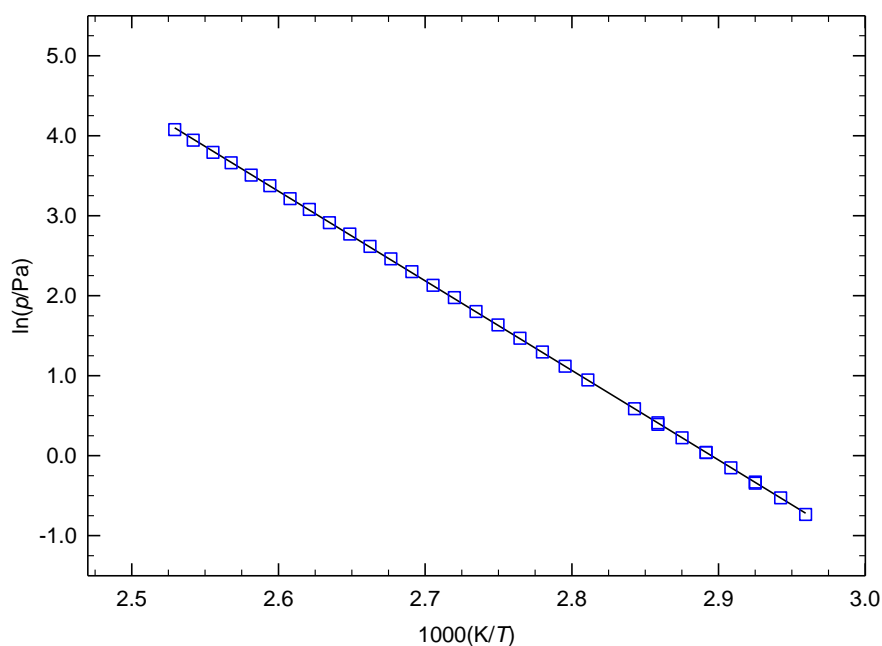
<sup>a</sup>Ref. [13]

### 3.6.3.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.231.** Pressões de vapor do 4,5-dicloroimidazol determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p^b$
<i>Fase cristalina</i>											
1	337.91	0.48	-1.1	28	355.75	2.58	0.2	13	377.56	15.97	0.8
32	339.87	0.59	0.3	8	357.73	3.06	-0.2	22	379.54	18.40	-0.5
2	341.87	0.72	0.9	27	359.72	3.66	0.4	14	381.52	21.75	1.0
3	341.88	0.71	-0.6	9	361.71	4.34	0.3	21	383.45	24.87	-0.3
31	343.83	0.86	-0.1	26	363.69	5.13	0.2	15	385.49	29.23	0.4
4	345.84	1.04	-0.1	10	365.67	6.07	0.3	20	387.38	33.34	-0.5
5	345.85	1.04	-0.2	25	367.66	7.22	1.1	16	389.45	38.96	-0.2
30	347.81	1.25	-0.2	11	369.64	8.41	0.1	19	391.33	44.33	-1.0
6	349.81	1.48	-1.8	24	371.62	9.98	1.1	17	393.40	51.68	-0.6
7	349.81	1.51	0.3	12	373.60	11.72	1.2	18	395.37	58.90	-1.6
29	351.78	1.80	-0.2	23	375.60	13.68	0.7				

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 18, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.54.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$  para os resultados obtidos para a fase cristalina do 4,5-dicloroimidazol através do método estático.

#### 3.6.3.4. Capacidades caloríficas

O valor  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -21.4 \pm 9.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi estimado a partir da diferença entre o valor da capacidade calorífica da fase gasosa,  $C_{p,m}^{\text{o}}(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = 103.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  e o valor da capacidade calorífica da fase cristalina  $C_{p,m}^{\text{o}}(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) = 124.4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Na fase gasosa, a capacidade calorífica foi estimada a partir do valor  $C_{p,m}^{\text{o}}(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = 71.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  calculado para o imidazol e utilizando o método de contribuição de grupos desenvolvido por Domalski e Hearing [3]. Na fase cristalina, o valor da capacidade calorífica foi calculado a partir do valor  $C_{p,m}^{\text{o}}(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) = 89.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  apresentado na literatura para o imidazol [43], recorrendo ao método de contribuição de grupos de Chickos *et al.* [4]. As contribuições de grupos utilizadas nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.232.



**Tabela 3.232.** Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica das fases gasosa e cristalina

Grupo	$C_{p,m}^0$ (gas) / J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	Grupo	$C_{p,m}^0$ (cristal) / J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
C <sub>B</sub> –(Cl)(C <sub>B</sub> ) <sub>2</sub>	29.36	Cl–(C)	28.7
C <sub>B</sub> –(H)(C <sub>B</sub> ) <sub>2</sub>	13.61	C <sub>cd</sub> (H)–(C <sub>c</sub> )	15.9
		C <sub>cd</sub> –(C <sub>c</sub> )(C)	4.73

### 3.6.3.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

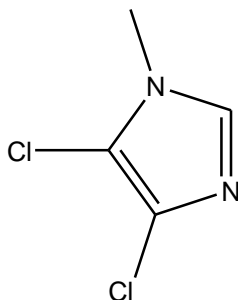
**Tabela 3.233.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do 4,5-dicloroimidazol, na fase cristalina

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr}^g G_m^0(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr}^g H_m^0(\theta)$	$\Delta_{cr}^g S_m^0(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0$	$s^c$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
337.9–395.4	366.64 <sup>d</sup>	29.36 ± 0.01	6.56	93.1 ± 0.8		1.0000	21.4 ± 9.0 <sup>e</sup>	0.008
	298.15	41.41 ± 0.01	5.6·10 <sup>-3</sup>	94.5 ± 0.8	178.1 ± 2.6			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr}^g S_m^0(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{calc})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado.

### 3.6.4. 4,5-Dicloro-1-metilimidazol

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>  
(CAS: 1192-53-6)



### 3.6.4.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.234.** Origem, purificação e análise de pureza do 4,5-dicloro-1-metilimidazol

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	10136627	0.97	sublimação	0.9989	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

### 3.6.4.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.235.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do 4,5-dicloro-1-metilimidazol.

Ensaio	$T_{\text{fus}}$ (onset) / K	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$T_{\text{tr}}$ / K	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K})$ kJ·mol <sup>-1</sup>
1	330.11	17.03				
2	330.15	17.04				
3	330.09	17.01				
4	330.15	16.97				
Média	330.1 ± 0.1	17.0 ± 0.1	51.5 ± 0.3			
Literatura	326.2–328.2 <sup>a</sup>					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ apresentados na tabela 3.238; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				328.52	17.2 ± 0.2	15.1 ± 0.3

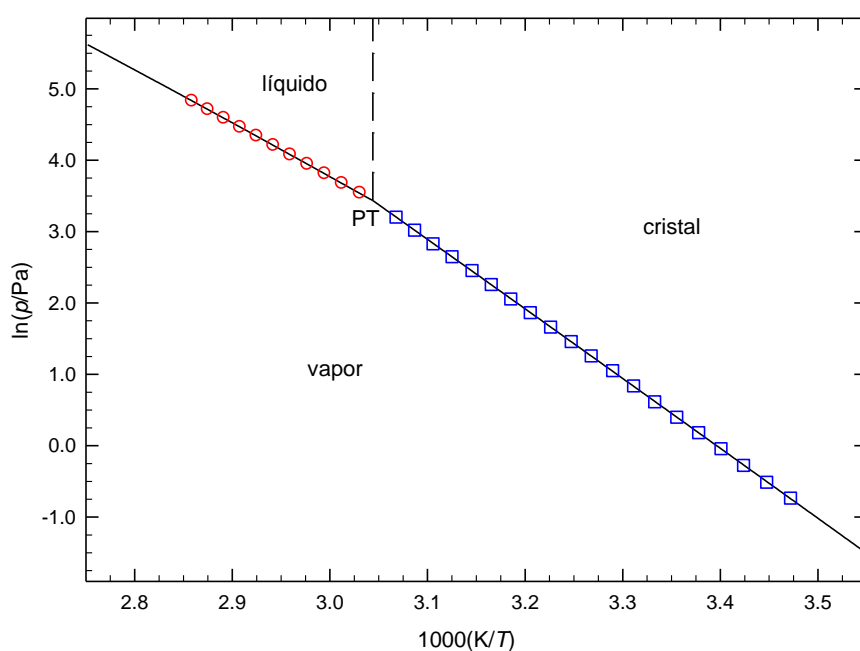
<sup>a</sup>Ref. [13]

### 3.6.4.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.236.** Pressões de vapor do 4,5-dicloro-1-metilimidazol determinadas pelo método estático.<sup>a</sup>

Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p	Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p	Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
4	288.03	0.48	0.7	9	302.01	2.31	0.5	3	315.93	9.57	0.3
20	290.06	0.60	-0.8	16	303.99	2.86	0.7	2	317.91	11.64	0.6
19	292.08	0.76	-0.5	10	306.02	3.52	0.2	1	319.99	14.13	0.1
6	294.06	0.96	0.2	15	307.96	4.30	0.1	14	322.00	16.93	-0.8
18	296.06	1.20	0.1	11	309.97	5.27	-0.1	5	323.97	20.49	0.0
8	298.04	1.49	-0.3	13	311.98	6.46	0.0	7	325.97	24.63	0.0
17	300.05	1.85	-0.6	12	313.95	7.82	-0.5				
<i>Fase líquida</i>											
31	329.93	34.34	0.1	22	337.88	58.82	0.0	24	345.82	98.09	0.2
30	331.93	39.36	-0.1	28	339.87	67.01	0.0	26	347.80	110.6	-0.1
21	333.90	45.06	0.0	23	341.86	76.36	0.2	25	349.78	124.8	0.0
29	335.89	51.51	-0.1	27	343.84	86.31	-0.2				

<sup>a</sup>A medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.55.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o 4,5-dicloro-1-metilimidazol.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 328.52 \text{ K}$ ;  $p = 31.08 \text{ Pa}$ ).

### 3.6.4.4. Capacidades caloríficas

O valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -21.8 \pm 9.0\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  estimado para o 4,5-dicloro-1-metilimidazol foi calculado a partir da diferença entre o valor da capacidade calorífica da fase gasosa  $C_{p,m}^o(\text{g}, 298.15\text{ K}) = 116.5\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  e o valor da capacidade calorífica da fase cristalina  $C_{p,m}^o(\text{cr}, 298.15\text{ K}) = 138.3\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . A capacidade calorífica do composto em fase gasosa foi estimada tendo em conta o valor  $C_{p,m}^o(\text{g}, 298.15\text{ K}) = 85.1\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  publicado na literatura para o 1-metilimidazol [47], utilizando o método de contribuição de grupos desenvolvido por Domalski e Hearing [3]. Na fase cristalina, o valor foi estimado partindo do valor  $C_{p,m}^o(\text{cr}, 298.15\text{ K}) = 103.2\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  estimado para o 1-metilimidazol e recorrendo ao método de contribuição de grupos de Chickos *et al.* [4]. As contribuições de grupos utilizadas nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.232.

O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -(91.9 \pm 9.0)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido a partir da diferença entre o valor da capacidade calorífica da fase gasosa  $C_{p,m}^o(\text{g}, 298.15\text{ K}) = 116.5\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  e o valor da capacidade calorífica da fase líquida  $C_{p,m}^o(\text{l}, 298.15\text{ K}) = 207.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Na fase gasosa aquele valor foi obtido a partir de  $C_{p,m}^o(\text{g}, 298.15\text{ K}) = 85.1\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , publicado para o 1-metilimidazol [47] e utilizando o método de contribuição de grupos de Domalski e Hearing [3]. Na fase líquida estimou-se aquele valor tendo em conta  $C_{p,m}^o(\text{l}, 298.15\text{ K}) = 147.2\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o 1-metilimidazol e as contribuições de grupos propostas por Chickos *et al.* [4]. As contribuições de grupos utilizadas nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.237:

**Tabela 3.237.** Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase líquida

Grupo	$C_{p,m}^o(\text{líquido}) / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Cl-(C)	30.8
C <sub>cd</sub> (H)-(C <sub>c</sub> )	21.8
C <sub>cd</sub> -(C <sub>c</sub> )(C)	21.2

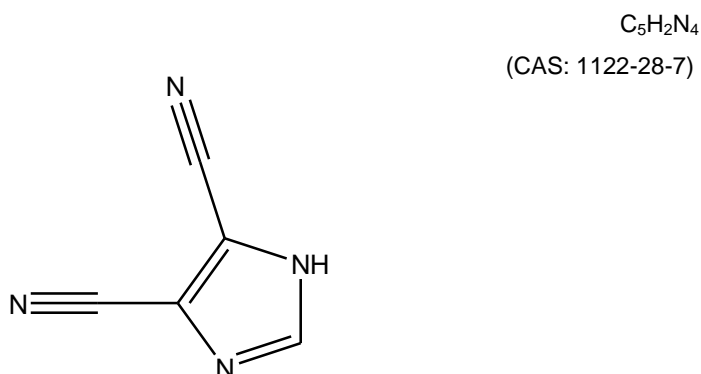
### 3.6.4.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

**Tabela 3.238.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do 4,5-dicloro-1-metilimidazol nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
288.0–326.0	307.00 <sup>d</sup>	25.92 ± 0.01	3.89	81.2 ± 0.1				
	328.52 <sup>f</sup>	22.06 ± 0.01	31.08	80.7 ± 0.1		1.0000	21.8 ± 9.0 <sup>e</sup>	0.005
	298.15	27.52 ± 0.01	1.51	81.4 ± 0.1	180.7 ± 0.3			
<i>Fase líquida (método estático)</i>								
329.9–349.8	339.86 <sup>d</sup>	20.65 ± 0.01	67.03	62.7 ± 0.1				
	328.52 <sup>f</sup>	22.06 ± 0.01	31.08	63.5 ± 0.2		1.0000	91.9 ± 9.0 <sup>e</sup>	0.001
	298.15	26.02 ± 0.01	2.76	66.3 ± 0.3	135.1 ± 1.0			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke -Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo.

### 3.6.5. 4,5-Dicianoimidazol



#### 3.6.5.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.239.** Origem, purificação e análise de pureza do 4,5-dicianoimidazol

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	MKBB7819	0.998	sublimação	0.9984	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa.

### 3.6.5.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.240.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do 4,5-dicianoimidazol

Ensaio	$T_{fus}$ (onset)	$\Delta_{cr}^l H_m^o(T_{fus})$	$\Delta_{cr}^l S_m^o(T_{fus})$
	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	449.09	22.55	
2	449.03	22.39	
3	448.94	22.87	
4	448.83	22.48	
5	449.12	22.62	
Média	$449.0 \pm 0.2$	$22.6 \pm 0.4$	$50.3 \pm 0.9$
Resultado da literatura	$446.2\text{--}450.2^a$		

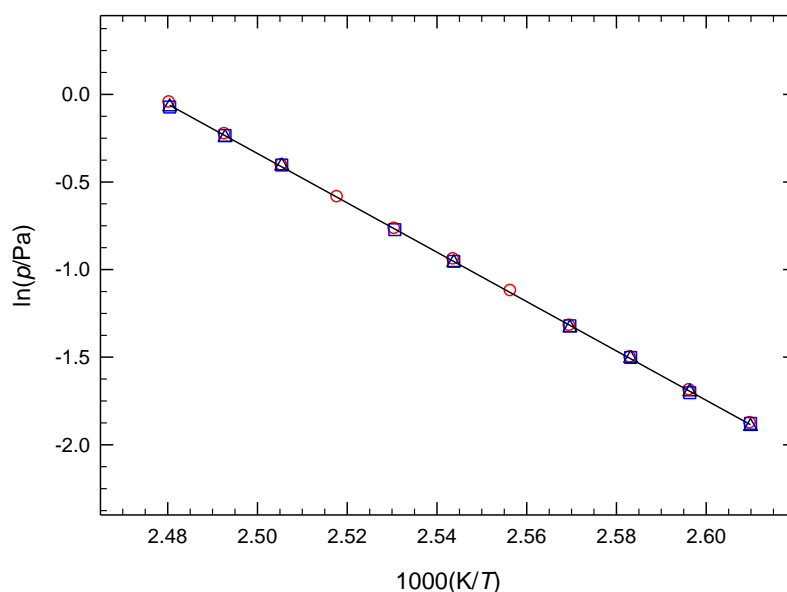
<sup>a</sup>Ref. [12];

### 3.6.5.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.241.** Pressões de vapor de sublimação do 4,5-dicianoimidazol determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

$T/\text{K}$	$t/\text{s}$	orifícios	$m/\text{mg}$			$p/\text{Pa}$			
			$m_p$	$m_m$	$m_g$	$p_p$	$p_m$	$p_g$	$p_{\text{média}}$
383.16	22519	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	4.21	6.49	9.18	0.153	0.153	0.150	0.152
385.16	22519	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	5.11	7.8	11.21	0.184	0.182	0.183	0.183
387.12	18830	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	5.04	7.77	11.11	0.223	0.223	0.222	0.223
389.16	18830	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	6.09	9.4	13.3	0.267	0.267	0.264	0.266
391.16	18830	A <sub>3</sub>	7.5			0.325			
393.12	14424	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	6.69	10.22	14.44	0.389	0.386	0.383	0.386
395.16	14424	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub>	8.05	12.37		0.464	0.462		0.463
397.16	14424	A <sub>3</sub>	9.74			0.556			
399.14	11732	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	9.24	14.29	20.23	0.666	0.668	0.664	0.666
401.16	11732	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	11.15	17.09	24.31	0.796	0.791	0.782	0.790
403.15	11732	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	13.5	20.28	29.06	0.954	0.931	0.932	0.939

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T) = \pm 0.01$  K,  $u(p) = \pm 0.01$  Pa. Os resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>) estão identificados pelos índices p, m, g, respetivamente.



**Figura 3.56.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o 4,5-dicianoimidazol.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\triangle$ , orifícios grandes.

#### 3.6.5.4. Capacidades caloríficas

O valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -(25.0 \pm 9.0)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  estimado para o 4,5-dicianoimidazol foi obtido pela diferença entre o valores das capacidades caloríficas das fases gasosa  $C_{p,m}^o(\text{g}, 298.15\text{ K}) = 126.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  e cristalina  $C_{p,m}^o(\text{cr}, 298.15\text{ K}) = 151.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respetivamente. O valor da capacidade calorífica da fase gasosa foi estimado a partir do valor  $C_{p,m}^o(\text{g}, 298.15\text{ K}) = 71.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  estimado para o imidazol e utilizando o método de contribuição de grupos de Domalski e Hearing [3]. Para a fase cristalina utilizou-se o valor  $C_{p,m}^o(\text{cr}) = 89.3\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o imidazol [43] e a contribuição de grupos apresentados por Chickos *et al.* [4]. O valor da contribuição dos grupos utilizados nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.239:

**Tabela 3.242.** Grupos e respetivas contribuições para as capacidades caloríficas das fases gasosa e cristalina

Grupo	$C_{p,m}^o(\text{gas}) / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	Grupo	$C_{p,m}^o(\text{cristal}) / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_B\text{--}(\text{CN})(\text{C}_B)_2$	41.09	$\text{CN--}(\text{C})$	42.3
$\text{C}_B\text{--}(\text{H})(\text{C}_B)_2$	13.61	$\text{C}_{cd}(\text{H})\text{--}(\text{C}_c)$	15.9
		$\text{C}_{cd}\text{--}(\text{C}_c)(\text{C})$	4.73

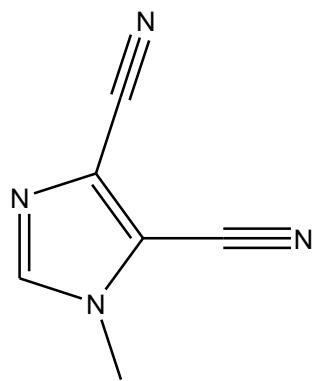
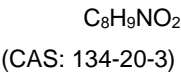
3.6.5.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

Tabela 3.243. Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do 4,5-dicianoimidazol na fase cristalina

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Fase cristalina (método de efusão)								
383.2–403.2	393.16 <sup>d</sup>	40.74 ± 0.01	3.9·10 <sup>-1</sup>	117.2 ± 0.3		0.9999	(25.0 ± 9.0) <sup>e</sup>	0.003
	298.15	59.51 ± 0.01	3.8·10 <sup>-6</sup>	119.5 ± 0.9	201.2 ± 3.0			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke -Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado.

3.6.6. 4,5-Diciano-1-metilimidazol



3.6.6.1. Purificação e análise de pureza

Tabela 3.244. Origem, purificação e análise de pureza do 4,5-diciano-1-metilimidazol

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Alfa-Aesar	JI84988A	0.98	sublimação	0.9966	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa



### 3.6.6.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.245.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do 4,5-diciano-1-metilimidazol

Ensaio	$T_{\text{fus}}(\text{onset}) / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	360.19	14.71				
2	360.17	14.84				
3	360.22	14.98				
4	360.26	14.58				
5	360.15	14.84				
Média	$360.2 \pm 0.1$	$14.8 \pm 0.3$	$41.1 \pm 0.8$			
Literatura	$356.2\text{--}359.2^{\text{a}}$					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{f}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ apresentados na tabela 3.247; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				359.97	$14.2 \pm 0.9$	$9.5 \pm 0.9$

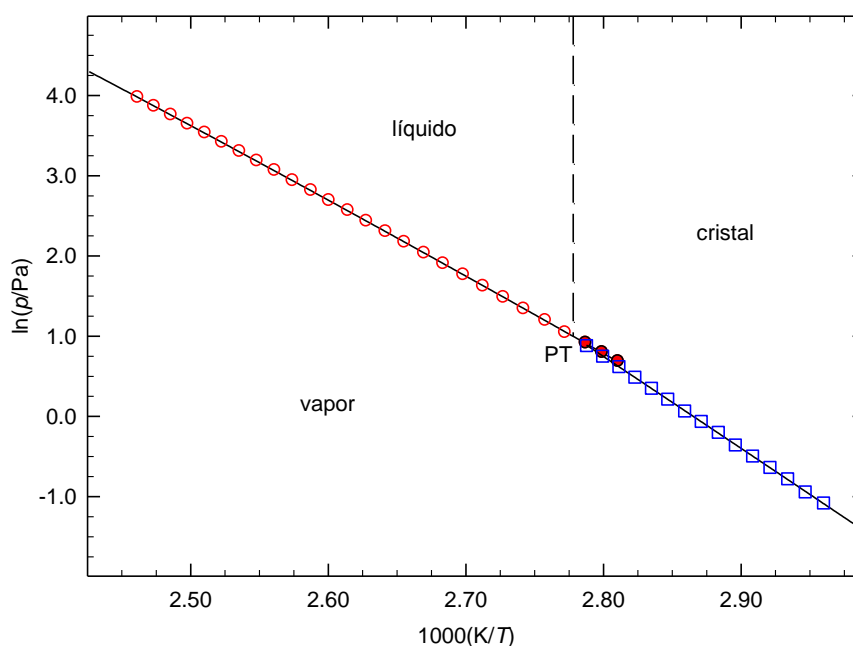
<sup>a</sup>Ref. [20];

### 3.6.6.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.246.** Pressões de vapor do 4,5-diciano-1-metilimidazol determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/\text{K}$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p^{\text{b}}$
<i>Fase cristalina</i>											
1	337.86	0.34	-1.1	7	345.33	0.70	-0.3	14	352.76	1.42	0.3
9	339.38	0.39	-0.9	12	346.81	0.82	-0.2	4	354.26	1.63	0.5
10	340.86	0.46	-0.8	6	348.31	0.94	-0.1	15	355.73	1.86	0.6
8	342.35	0.53	-0.6	13	349.78	1.07	0.1	3	357.23	2.12	0.8
11	343.84	0.61	-0.5	5	351.29	1.24	0.2	2	358.72	2.42	0.9
<i>Fase líquida</i>											
42	355.76	1.98	0.6	36	372.61	6.70	-0.1	23	390.43	21.43	0.6
41	357.23	2.21	0.4	19	374.56	7.65	-0.2	31	392.40	24.10	0.4
40	358.77	2.49	0.5	35	376.58	8.75	-0.4	24	394.36	27.15	0.5
39	360.71	2.84	-0.9	20	378.53	10.00	0.0	30	396.35	30.40	0.0
16	362.59	3.30	0.3	34	380.52	11.38	-0.1	25	398.31	34.19	0.3
38	364.68	3.81	-0.6	21	382.49	12.98	0.3	29	400.31	38.15	-0.3
17	366.64	4.40	-0.3	33	384.50	14.74	0.1	26	402.27	42.73	-0.1
37	368.64	5.06	-0.6	22	386.44	16.68	0.2	28	404.27	47.66	-0.5
18	370.60	5.84	0.0	32	388.45	18.89	0.2	27	406.23	53.25	-0.3

<sup>a</sup>A medição das pressões foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.57.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o 4,5-diciano-1-metilimidazol.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor;  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 359.97$  K;  $p = 2.71$  Pa).

#### 3.6.6.4. Capacidades caloríficas

O valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -(25.5 \pm 9.0) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  estimado para o 4,5-diciano-1-metilimidazol foi obtido pela diferença entre os valores estimados para as capacidades caloríficas das fases gasosa  $C_{p,m}^o(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = 140.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  e cristalina  $C_{p,m}^o(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) = 165.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . O valor da capacidade calorífica da fase gasosa foi estimado a partir do valor  $C_{p,m}^o(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = 85.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  publicado na literatura para o 1-metilimidazol [47] e utilizando o método de contribuição de grupos de Domalski e Hearing [3]. Para a fase cristalina utilizou-se o valor  $C_{p,m}^o(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) = 103.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  estimado para o 1-metilimidazol e a contribuição de grupos apresentada por Chickos *et al.* [4]. Os valores da contribuição dos grupos utilizados nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.239.

O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -(101.9 \pm 9.1) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida do 4,5-diciano-1-metilimidazol.

### 3.6.6.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

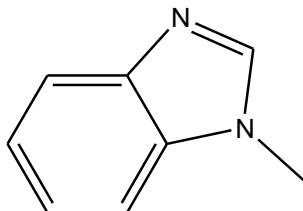
**Tabela 3.247.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do 4,5-diciano-1-metilimidazol nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o$	$s^c$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
337.9–358.7	348.29 <sup>d</sup>	33.53 ± 0.01	9.4·10 <sup>-1</sup>	95.1 ± 0.2				
	359.97 <sup>f</sup>	31.47 ± 0.01	2.71	94.8 ± 0.5		0.9999	(25.5 ± 9.0) <sup>e</sup>	0.006
	298.15	42.49 ± 0.01	3.6·10 <sup>-3</sup>	96.4 ± 0.5	180.7 ± 1.7			
<i>Fase líquida (método estático)<sup>g</sup></i>								
355.8–406.2	381.00 <sup>d</sup>	28.66 ± 0.01	11.77	78.5 ± 0.1				
	359.97 <sup>f</sup>	31.47 ± 0.01	2.71	80.6 ± 0.8		1.0000	(101.9 ± 9.1)	0.004
	298.15	40.49 ± 0.01	8.1·10 <sup>-3</sup>	86.9 ± 0.8	155.7 ± 2.5			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{calc})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>incluindo líquido sobreaquecido.

### 3.6.7. 1-Metilbenzimidazol

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>  
(CAS: 1632-83-3)



### 3.6.7.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.248.** Origem, purificação e análise de pureza do 1-metilbenzimidazol.

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	1440618V	0.991	sublimação	0.9974	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa.

### 3.6.7.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.249.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do 1-metilbenzimidazol

Ensaio	$T_{\text{fus}}$ (onset)	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K})$
	K	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
1	330.15	13.77				
2	329.67	13.82				
3	329.79	13.95				
4	330.00	13.88				
5	329.91	14.01				
Média	$329.9 \pm 0.6$	$13.9 \pm 0.3$	$42.1 \pm 0.9$			
Literatura	$332.2\text{--}335.2^{\text{a}}$					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ apresentados na tabela 3.252; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				330.67	$14.2 \pm 0.9$	$9.5 \pm 0.9$

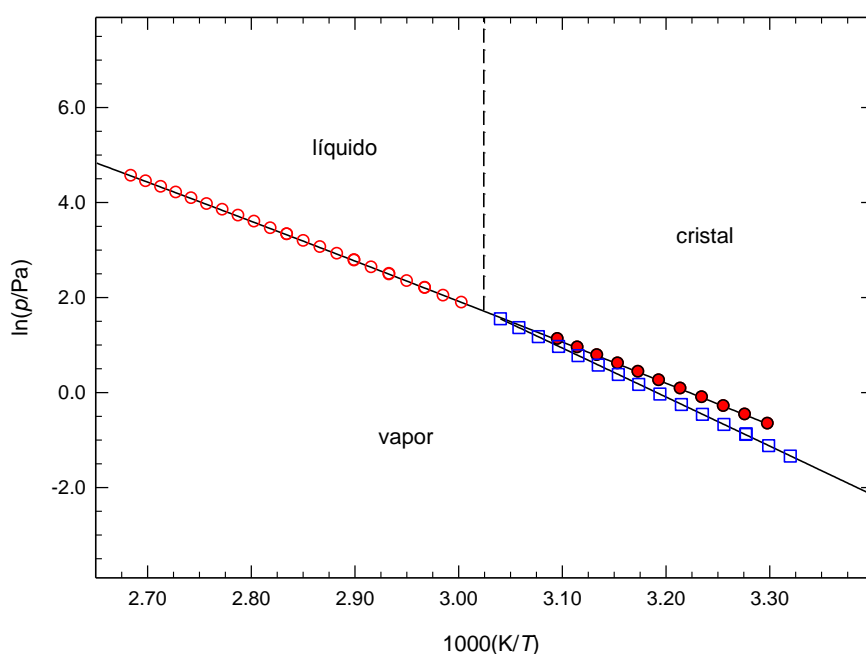
<sup>a</sup>Ref. [13];

### 3.6.7.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.250.** Pressões de vapor do 1-metilbenzimidazol determinadas pelo método estático.<sup>a</sup>

Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p	Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p	Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
1	301.22	0.26	-1.5	11	311.07	0.78	-0.2	14	322.9	2.64	-0.3
9	303.14	0.33	0.7	5	313.09	0.97	0.2	8	325.0	3.24	0.2
2	305.14	0.42	2.5	12	315.10	1.19	-0.3	15	327.0	3.92	0.1
3	305.18	0.41	-0.4	6	317.06	1.46	-0.1	16	328.9	4.73	0.6
10	307.14	0.51	-0.2	13	319.03	1.78	-0.3				
4	309.11	0.63	-0.5	7	321.02	2.17	-0.5				
<i>Fase líquida</i>											
38	303.16	0.51	-0.2	40	334.92	7.59	-1.5	24	352.73	27.67	0.7
37	305.20	0.62	-0.1	17	336.91	8.90	-0.6	25	352.73	27.59	0.4
36	307.12	0.74	-0.4	18	336.92	8.96	3.1e-2	45	354.70	31.32	-0.1
35	309.10	0.89	-0.2	41	338.90	10.31	-0.6	26	356.69	36.07	0.9
34	311.09	1.07	1.5e-2	19	340.86	11.87	-1.0	46	358.67	40.98	0.9
33	313.12	1.28	-0.2	20	340.87	12.03	0.3	27	360.63	46.32	0.5
32	315.09	1.53	0.2	42	342.88	13.75	-0.9	47	362.60	52.25	0.1
31	317.04	1.82	0.6	21	344.83	16.03	0.6	48	364.59	58.98	-0.2
30	319.07	2.17	0.8	22	344.83	15.91	-0.2	49	366.55	66.53	-0.2
29	321.01	2.55	0.5	43	346.81	18.35	0.2	50	368.53	75.09	-0.2
28	322.99	3.04	1.6	23	348.79	21.07	0.3	51	370.50	84.43	-0.2
39	332.95	6.56	-1.0	44	350.76	24.01	-0.2	52	372.49	94.69	-0.5

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 52, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.58.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o 1-metilbenzimidazol.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor;  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 330.67 \text{ K}$ ;  $p = 5.55 \text{ Pa}$ ).

### 3.6.7.4. Capacidades caloríficas

A partir do valor da capacidade calorífica da fase cristalina publicada na literatura  $C_{p,m}^0$  (cr, 298.15K) = 128.8 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> [48] para o benzimidazol, estimou-se o valor  $C_{p,m}^0$  (cr) (298.15K) = 142.7 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> para o 1-metilbenzimidazol utilizando o método de contribuição de grupos de Chickos *et al.* [4]. Este valor foi introduzido na equação 3.6 e estimou-se o valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0$  (298.15 K) = -22.2 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> para este composto. O valor da contribuição dos grupos utilizados nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.251:

**Tabela 3.251.** Grupos e respectivas contribuições para capacidade calorífica da fase cristalina.

Grupo	$C_{p,m}^0$ (cristal) / J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
C(H) <sub>3</sub> -(C)	36.6
N(H)-(C <sub>c</sub> ) <sub>2</sub>	23.9
N(C)-(C <sub>c</sub> ) <sub>2</sub>	1.21

O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^0$  (298.15 K) = -(77.9 ± 5.2) J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida do 1-metilbenzimidazol.

### 3.6.7.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

**Tabela 3.252.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do 1-metilbenzimidazol nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^0(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr,l}^g H_m^0(\theta)$	$\Delta_{cr,l}^g S_m^0(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0$	$s^c$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
301.2–328.9	315.07 <sup>d</sup>	29.70 ± 0.01	1.19	85.7 ± 0.2				
	330.67 <sup>f</sup>	26.94 ± 0.01	5.55	85.4 ± 0.2		0.9999	22.2 <sup>e</sup>	0.009
	298.15	32.72 ± 0.01	1.9·10 <sup>-1</sup>	86.1 ± 0.2	179.0 ± 0.7			
<i>Fase líquida (método estático)<sup>g</sup></i>								
303.2–372.5	351.33 <sup>d</sup>	24.23 ± 0.01	24.98	69.6 ± 0.1				
	330.67 <sup>f</sup>	26.94 ± 0.01	5.55	71.2 ± 0.1		1.0000	(77.9 ± 5.2)	0.006
	298.15	31.42 ± 0.01	3.1·10 <sup>-1</sup>	73.7 ± 0.2	141.8 ± 0.7			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr,l}^g S_m^0(\theta)$  foram calculados através da

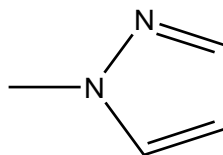
equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como

$s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de

Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>incluindo líquido sobreaquecido.

### 3.6.8. 1-Metilpirazol

$C_4H_6N_2$   
(CAS:930-36-9)



#### 3.6.8.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.253.** Origem, purificação e análise de pureza do 1-metilpirazol

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	1435999v	0.998	destilação	0.9989	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.6.8.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.254.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão do 1-metilpirazol.

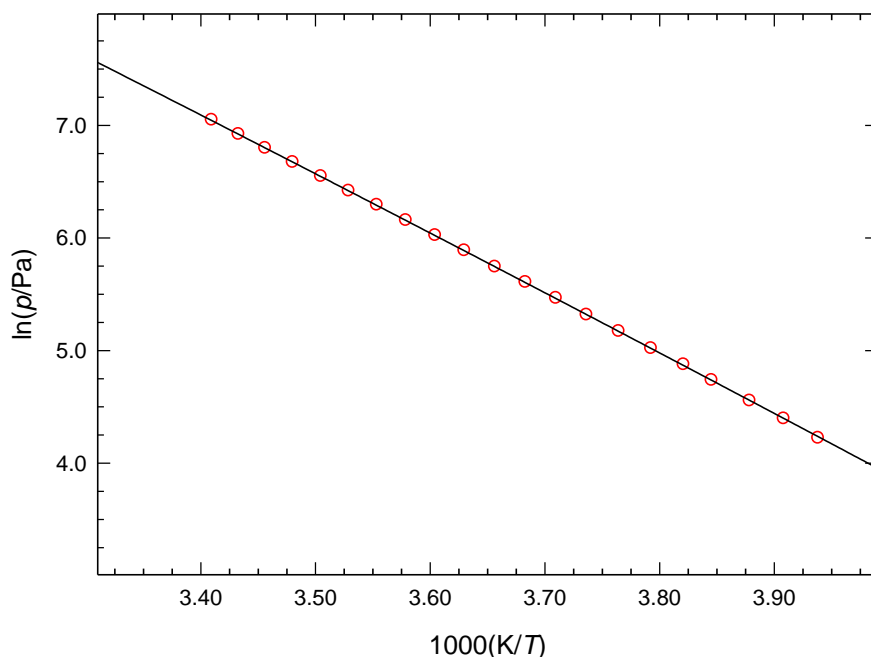
Ensaio	$T_{fus}$ (onset)	$\Delta_{cr}^l H_m^o(T_{fus})$	$\Delta_{cr}^l S_m^o(T_{fus})$
	K	$kJ \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
1	229.13	11.34	
2	229.03	11.67	
3	229.17	11.29	
4	229.38	11.78	
5	229.43	11.11	
Média	$229.2 \pm 0.3$	$11.4 \pm 0.6$	$49.7 \pm 2.6$

#### 3.6.8.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.255.** Pressões de vapor do 1-metilpirazol determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	$T/K$	$p/Pa$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/K$	$p/Pa$	$100\Delta p/p$	Nº do ensaio	$T/K$	$p/Pa$	$100\Delta p/p^b$
<i>Fase líquida</i>											
21	253.90	68.10	-0.7	13	267.62	203.3	-0.3	5	281.39	539.0	0.2
2	255.85	80.89	0.2	4	269.55	235.8	0.2	9	283.35	610.8	-0.3
3	257.81	94.80	0.0	14	271.50	271.4	0.1	17	285.30	695.8	0.1
1	260.03	113.8	0.2	15	273.47	311.1	-0.4	8	287.32	787.8	-0.3
12	261.70	130.8	0.9	11	275.47	359.7	0.0	18	289.32	893.0	-0.3
20	263.65	150.8	0.0	16	277.42	411.5	0.0	7	291.27	10100	0.0
19	265.63	175.5	0.0	10	279.40	470.4	-0.1	6	293.27	1147	0.6

<sup>a</sup>A medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 2, com uma incerteza  $u(p/Pa) = 0.1 + 0.0025(p/Pa)$ . ). Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01$  K. <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{calc}$ .



**Figura 3.59.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$  para o 1-metilpirazol.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;

#### 3.6.8.4. Capacidades caloríficas

O valor  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -(56.0 \pm 7.9)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida do 1-metilpirazol.

#### 3.6.8.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de vaporização padrão

**Tabela 3.256.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do 1-metilpirazol na fase líquida

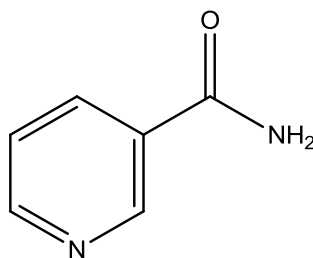
$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_l^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_l^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_l^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_l^g C_{p,m}^o(\theta)$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase líquida (método estático)</i>								
253.9–293.3	273.58 <sup>d</sup>	$13.10 \pm 0.01$	315.4	$44.2 \pm 0.1$		1.0000	$(56.0 \pm 7.9)$	0.004
	298.15	$10.38 \pm 0.01$	1519	$42.8 \pm 0.2$	$108.7 \pm 0.7$			

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_l^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média.



### 3.6.9. Nicotinamida

$C_6H_6N_2O$   
(CAS: 98-92-0)



#### 3.6.9.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.257.** Origem, purificação e análise de pureza da nicotinamida

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Sigma-Aldrich	BCBF9698v	0.995	sublimação	0.9988	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.6.9.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.258.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da nicotinamida

Ensaio	$T_{fus}$ (onset) / K	$\frac{\Delta_{cr}^l H_m^o(T_{fus})}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^l S_m^o(T_{fus})}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$	$T_{tr} / K$	$\frac{\Delta_{cr}^l H_m^o(T_{tr})}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\Delta_{cr}^l H_m^o(298.15 K)$
1	401.17	23.84				
2	401.08	23.63				
3	401.26	23.62				
4	401.31	23.56				
5	401.14	23.69				
Média	$401.2 \pm 0.2$	$23.7 \pm 0.2$	$59.1 \pm 0.5$			
Literatura	$403.8^a$	$23.8^a$				
	$401.6^b$	$25.5^b$				
	$402^c$	$26.94^c$				
	$401.2-404.2^d$					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{cr}^g H_m^o$ e $\Delta_{tr}^g H_m^o$ apresentados na tabela 3.261; $T_{tr}$ , temperatura do ponto triplo				401.11	$25.4 \pm 0.2$	$18.1 \pm 3.7$

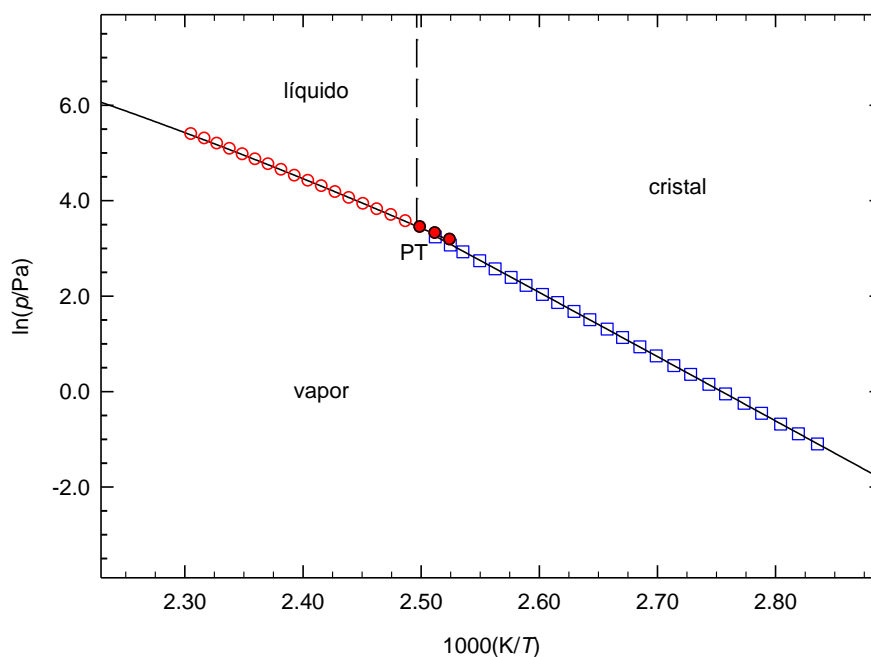
<sup>a</sup>Ref. [49]; <sup>b</sup>ref. [50]; <sup>c</sup>ref. [51]; <sup>d</sup>ref. [13].

### 3.6.9.3. Determinação experimental de pressões de vapor da nicotinamida

**Tabela 3.259.** Pressões de vapor da nicotinamida, determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p	Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p	Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p
<i>Fase líquida</i>											
24	352.68	0.33	-0.7	20	368.47	1.72	-0.1	16	384.22	7.67	0.1
1	354.71	0.41	-1.1	5	370.51	2.11	0.3	9	386.28	9.26	0.3
23	356.60	0.51	-1.0	19	372.43	2.55	0.6	15	388.17	10.94	0.2
2	358.66	0.63	-0.2	6	374.46	3.11	0.8	10	390.23	13.11	0.1
22	360.58	0.78	1.0	18	376.31	3.71	0.9	14	392.23	15.53	-0.5
3	362.63	0.95	-0.4	7	378.39	4.51	0.8	11	394.43	18.68	-1.0
21	364.49	1.16	0.5	17	380.33	5.36	-0.1	13	396.08	21.58	-0.7
4	366.57	1.43	0.5	8	382.34	6.47	0.3	12	398.10	25.63	-0.6
<i>Fase cristalina</i>											
30	396.07	23.88	-0.1	32	409.92	57.17	-0.5	43	423.69	128.3	0.1
29	398.04	27.36	0.6	33	411.89	64.64	-0.1	38	425.65	142.8	-0.2
31	400.07	31.07	0.2	34	413.87	73.13	0.5	42	427.62	160.0	0.4
28	402.04	35.10	-0.3	35	415.82	81.79	0.1	39	429.58	178.3	0.6
25	404.02	40.00	0.3	36	417.81	91.04	-0.8	41	431.56	198.3	0.5
27	405.98	45.05	-0.1	44	419.77	103.0	0.3	40	433.69	218.0	-1.3
26	407.93	50.40	-0.9	37	421.72	115.7	0.8				

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 31, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Nos ensaios de 32 a 45, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 2, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.1 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$



**Figura 3.60.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para a nicotinamida.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor;  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 401.11 \text{ K}$ ,  $p = 33.35 \text{ Pa}$ ).

### 3.6.9.4. Capacidades caloríficas

O valor  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -23.3\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  estimado para a nicotinamida foi obtido introduzindo o valor  $C_{p,m}^o(\text{cr}, 298.15\text{ K}) = 153.8\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  na equação 3.6. Este valor foi determinado a partir do valor publicado na literatura para a benzamida  $C_{p,m}^o(\text{cr}, 298.15\text{ K}) = 153.8\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  [9] e utilizando o método de contribuição de grupos desenvolvido Chickos *et al.* [3]. O valor da contribuição dos grupos utilizados nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.260:

**Tabela 3.260.** Grupos e respetivas contribuições para a capacidade calorífica da fase cristalina

Grupo	$C_{p,m}^o(\text{cristal}) / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{N}_d-(\text{C}_B)_2$	13.9
$\text{C}_B-(\text{H})$	17.5

O valor  $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -(92.8 \pm 32.1)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida.

### 3.6.9.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

**Tabela 3.261.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da nicotinamida nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$ K	$\theta$ K	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$p(\theta)^a$ Pa	$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)^b$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$R^2$	$-\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$s^c$
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
352.7–398.1	375.39 <sup>d</sup>	32.1 ± 0.1	3.42	111.5 ± 0.1				
	401.11 <sup>f</sup>	26.7 ± 0.1	33.35	111.0 ± 0.1		1.0000	23.3 <sup>e</sup>	0.006
	298.15	48.7 ± 0.1	2.9·10 <sup>-4</sup>	113.3 ± 0.1	216.7 ± 0.5			
<i>Fase líquida (método estático)<sup>g</sup></i>								
396.1–433.7	414.88 <sup>d</sup>	24.7 ± 0.1	77.67	84.4 ± 0.2				
	401.11 <sup>f</sup>	26.7 ± 0.1	33.35	85.6 ± 0.2		0.9999	(92.8 ± 32.1)	0.006
	298.15	43.2 ± 0.6	2.7·10 <sup>-3</sup>	95.2 ± 3.7	174.4 ± 12.6			

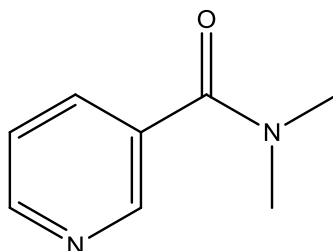
<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da

equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como

$s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>incluindo líquido sobrearrefecido.

### 3.6.10. *N,N*-Dimetilnicotinamida

$C_8H_{10}N_2O$   
(CAS: 6972-69-6)



#### 3.6.10.1. Purificação e análise de pureza

**Tabela 3.262.** Origem, purificação e análise de pureza da *N,N*- dimetilnicotinamida

Origem	Lote	Grau de pureza inicial <sup>a</sup>	Purificação	Grau de pureza final <sup>b</sup>	Método de análise
Tokyo Chemical Industry Co.	FIF01 / KMQ	0.9980	Não realizada	0.9980	GC <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Certificado de análise do fabricante; <sup>b</sup>fração mássica; <sup>c</sup>cromatografia gasosa

#### 3.6.10.2. Análise Térmica – calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.263.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão da *N,N*- dimetilnicotinamida

Ensaio	$T_{\text{fus}}(\text{onset}) / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$T_{\text{tr}} / \text{K}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K})$
1	317.32	19.19				
2	317.23	19.98				
3	317.27	19.04				
4	317.38	19.22				
5	317.21	19.36				
Média	$317.3 \pm 0.1$	$19.4 \pm 0.7$	$61.1 \pm 2.2$			
Literatura	$317.15^{\text{a}}$					
Resultados determinados indiretamente a partir dos valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ apresentados na tabela 3.265; $T_{\text{tr}}$ , temperatura do ponto triplo				318.73	$17.8 \pm 0.2$	$16.8 \pm 0.3$

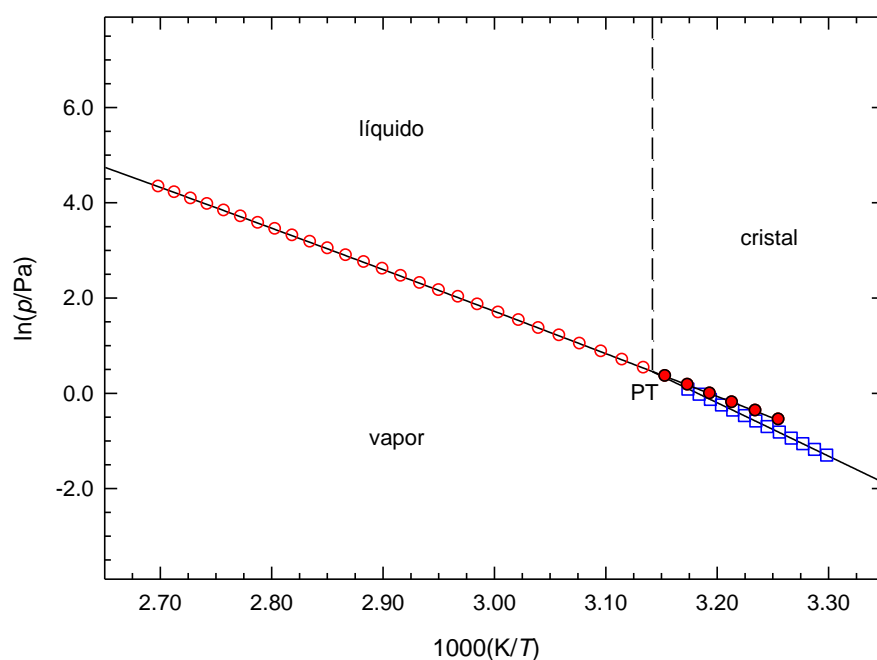
<sup>a</sup>Ref. [52]

### 3.6.10.3. Determinação experimental de pressões de vapor

**Tabela 3.264.** Pressões de vapor da *N,N*-dimetilnicotinamida determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i>	Nº do ensaio	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i> <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
10	303.18	0.27	-0.1	13	308.18	0.50	0.2	4	313.10	0.88	0.3
11	304.19	0.31	-0.3	1	310.13	0.63	0.3	2	314.09	0.98	0.2
9	305.17	0.35	-0.2	7	309.15	0.56	0.4	3	315.10	1.09	-0.6
12	306.14	0.39	-0.1	6	311.15	0.70	0.2				
8	307.15	0.44	0.4	5	312.13	0.78	-0.5				
<i>Fase líquida</i>											
27	307.16	0.57	0.8	16	328.93	3.88	-0.9	41	350.77	20.72	0.5
26	309.14	0.69	0.7	18	330.88	4.59	0.1	32	352.74	23.75	0.3
25	311.16	0.82	-1.2	17	332.90	5.38	-0.3	42	354.72	27.18	0.2
24	313.10	0.99	-0.3	37	334.96	6.37	0.2	33	356.68	31.11	0.3
23	315.07	1.18	-0.1	28	336.93	7.48	0.9	43	358.66	35.34	-0.3
22	317.09	1.42	0.2	38	338.92	8.61	-0.3	34	360.66	40.54	0.2
21	319.04	1.69	-0.1	29	340.89	10.00	-0.3	44	362.63	45.82	-0.4
14	321.01	2.00	-0.1	39	342.87	11.63	0.0	35	364.61	52.47	0.3
20	322.97	2.38	0.1	30	344.83	13.50	0.4	45	366.58	59.11	-0.4
15	324.98	2.80	-0.6	40	346.82	15.55	0.0	36	368.55	67.22	0.1
19	326.94	3.34	0.4	31	348.79	17.90	-0.1	46	370.52	75.69	-0.3

<sup>a</sup>A medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025$  ( $p/\text{Pa}$ ). Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01$  K. <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$



**Figura 3.61.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para a *N,N*-dimetilnicotinamida.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor;  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 318.73$  K,  $p = 1.64$  Pa).

### 3.6.10.4. Capacidades caloríficas

O valor  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -30.2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  estimado para a *N,N*-dimetilnicotinamida foi obtido, introduzindo na equação 3.6, o valor  $C_{\text{p,m}}^{\text{o}}(\text{cr}) = 199.9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  estimado. Este resultado foi determinado a partir do valor publicado na literatura para a *N,N*-dimetilbenzamida,  $C_{\text{p,m}}^{\text{o}}(\text{cr}) = 196.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  [18], e os valores do método de contribuição de grupos desenvolvido Chickos *et al.* [4]. Os valores das contribuições dos grupos utilizados nesta estimativa estão apresentados na tabela 3.260.

O valor  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -(78.7 \pm 4.9) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi obtido através do ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.53) aos resultados experimentais das pressões de vapor da fase líquida.

### 3.6.10.5. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação/vaporização padrão

**Tabela 3.265.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor da *N,N*-dimetilnicotinamida, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$p(\theta)^{\text{a}}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^{\text{b}}$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\text{o}}$	$s^{\text{c}}$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
303.2–315.1	309.14 <sup>d</sup>	31.1 ± 0.1	5.5·10 <sup>-1</sup>	92.7 ± 0.2				
	318.73 <sup>f</sup>	29.2 ± 0.1	1.64	92.4 ± 0.2		0.9999	30.2 <sup>e</sup>	0.003
	298.15	33.3 ± 0.1	1.5·10 <sup>-1</sup>	93.0 ± 0.2	200.6 ± 1.7			
<i>Fase líquida (método estático)<sup>g</sup></i>								
307.2–370.5	338.84 <sup>d</sup>	26.4 ± 0.1	8.52	73.0 ± 0.1				
	318.73 <sup>f</sup>	29.2 ± 0.1	1.64	74.6 ± 0.1		1.0000	(78.7 ± 4.9)	0.005
	298.15	32.2 ± 0.1	2.3·10 <sup>-1</sup>	76.2 ± 0.2	147.6 ± 0.8			

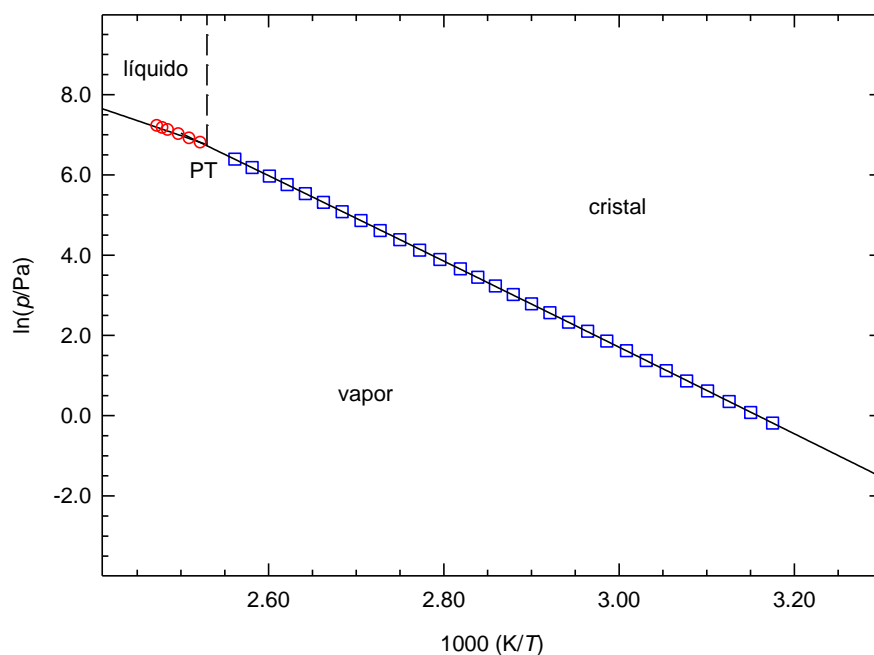
<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>valor estimado; <sup>f</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>incluindo líquido sobreaquecido.

### 3.7. Ácido benzóico

**Tabela 3.266.** Pressões de vapor do ácido benzóico, determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p	Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p	Nº do ensaio	T/K	p/Pa	100Δp/p <sup>b</sup>
<i>Fase cristalina</i>											
21	314.95	0.83	0.2	5	339.86	10.26	0.1	11	366.66	101.1	-1.4
20	317.44	1.08	-0.4	13	342.35	13.02	0.9	22	369.63	130.1	0.6
19	319.95	1.42	-0.2	6	344.83	16.24	0.4	29	372.60	161.2	-0.9
18	322.47	1.85	0.0	14	347.32	20.48	1.3	23	375.58	203.8	0.0
17	324.98	2.37	-1.1	7	349.79	25.35	0.8	28	378.52	252.9	-0.3
16	327.46	3.08	-0.3	8	352.28	31.44	0.7	24	381.51	316.7	0.3
2	329.93	3.95	0.1	15	354.75	38.79	0.6	27	384.47	391.3	0.2
3	332.41	5.05	0.3	9	357.72	48.95	-1.2	25	387.43	485.8	0.9
4	334.90	6.42	0.1	12	360.70	61.70	-2.8	26	390.40	597.9	1.0
1	337.38	8.20	1.0	10	363.68	80.20	-0.7				
<i>Fase líquida</i>											
30	396.37	888.6	0.0	32	400.33	1098	0.1	34	403.29	1280	0.0
31	398.37	988.2	-0.1	33	402.31	1215	-0.1	35	404.30	1349	0.1

<sup>a</sup>Nos ensaios de 1 a 21, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 1, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Nos ensaios de 22 a 35, a medição das pressões de vapor foi realizada com o manómetro 2, com uma incerteza  $u(p/\text{Pa}) = 0.1 + 0.0025 (p/\text{Pa})$ . Incerteza estimada para a temperatura:  $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc}}$ .



**Figura 3.62.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o ácido benzóico.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor; PT, ponto triplo (coordenadas do ponto triplo,  $T = 395.32 \text{ K}$ ,  $p = 837.4 \text{ Pa}$ ).

As discrepâncias encontradas em resultados publicados na literatura para a entalpia de sublimação do ácido benzóico, resultam, em parte, da utilização de diferentes valores de  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$  no ajuste dos resultados experimentais para a temperatura de 298.15 K.

Assim, os resultados de pressões de vapor da fase cristalina, determinados neste trabalho, bem como os retirados da literatura, foram ajustados à equação de Clarke-Glew (eq. 2.53), tendo em conta a variação de  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$  com a temperatura, definida pela equação 3.22

$$\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -45.82 + 0.220 (T/\text{K}) - 4.58 \times 10^{-4} (T/\text{K})^2 \quad (3.22)$$

Esta equação foi deduzida a partir das variações, com a temperatura, das capacidades caloríficas do ácido benzóico nas fases cristalina e gasosa, representadas, respetivamente, pelas equações 3.23 e 3.24, que correspondem a ajustes polinomiais aos resultados publicados na literatura para a fase cristalina [53] e para a fase gasosa [54].

$$C_{p,m}^o(\text{cr}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 22.83 + 0.374 (T/\text{K}) + 1.393 \times 10^{-4} (T/\text{K})^2 \quad (3.23)$$

$$C_{p,m}^o(\text{g}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -22.99 + 0.595 (T/\text{K}) - 3.19 \times 10^{-4} (T/\text{K})^2 \quad (3.24)$$

Para o ajuste da equação de Clarke-Glew aos valores das pressões de vapor da fase líquida, utilizou-se o valor, considerado como constante,  $\Delta_l^g C_{p,m}^o(413 \text{ K}) = -90.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Este valor foi obtido pela diferença entre  $C_{p,m}^o(\text{g}) = 168.45 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , determinado para a temperatura de 413 K, a partir da equação 3.23, e  $C_{p,m}^o(\text{l})(413 \text{ K}) = 259 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , publicado na literatura [55].

Os resultados dos ajustes das equações de Clarke-Glew às pressões de vapor da fase cristalina (eq. 2.52) e da fase líquida (eq. 2.53) são apresentados na tabela 3.267.



**Tabela 3.267.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor do ácido benzóico, nas fases cristalina e líquida

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
315.0–390.4	352.68 <sup>d</sup>	23.58 ± 0.01	32.19	89.0 ± 0.1		1.0000		0.009
	395.32 <sup>e</sup>	15.72 ± 0.01	837.4	88.0 ± 0.1				
	298.15	33.82 ± 0.01	1.2·10 <sup>-1</sup>	90.5 ± 0.1	190.1 ± 0.3			
<i>Fase cristalina (literatura)<sup>f</sup></i>								
310.2–362.0	298.15	33.99 ± 0.01	1.1·10 <sup>-1</sup>	90.9 ± 0.1	190.1 ± 0.3	0.9999		0.0115
<i>Fase cristalina (literatura)<sup>g</sup></i>								
299.3–317.3	298.15	33.95 ± 0.02	1.1·10 <sup>-1</sup>	90.2 ± 0.5	188.7 ± 1.7	0.9992		0.0187
<i>Fase cristalina (literatura)<sup>h</sup></i>								
316.4–390.0	298.15	34.08 ± 0.01	1.1·10 <sup>-1</sup>	91.2 ± 0.1	190.1 ± 0.3	1.0000		0.0061
<i>Fase cristalina (literatura)<sup>i</sup></i>								
304.2–317.2	298.15	33.98	1.1·10 <sup>-1</sup>	90.8 ± 0.8	190.6			
<i>Fase cristalina (literatura)<sup>j</sup></i>								
304.2–317.2	298.15	33.84	1.2·10 <sup>-1</sup>	89.7 ± 0.8	187.4			
<i>Fase cristalina (literatura)<sup>k</sup></i>								
299.3–295.2	298.15	33.85	1.2·10 <sup>-1</sup>	89.7 ± 0.3	187.3			
<i>Fase cristalina (literatura)<sup>l</sup></i>								
307.2–314.2	298.15	33.96 ± 0.01	1.1·10 <sup>-1</sup>	89.0 ± 0.9	184.6	0.9957		0.0171
<i>Fase cristalina (literatura)<sup>m</sup></i>								
293–313	298.15	34.04 ± 0.01	1.1·10 <sup>-1</sup>	90.5 ± 0.1	189.4	1.0000		0.0051
<i>Fase líquida (método estático)</i>								
396.4–404.3	400.34 <sup>d</sup>	15.02 ± 0.01	1097	70.2 ± 0.1		1.0000	90.7 <sup>n</sup>	0.001
	395.32 <sup>e</sup>	15.72 ± 0.01	837.4	70.6 ± 0.2				
	298.15	30.38 ± 0.04	4.8·10 <sup>-1</sup>	79.4 ± 0.2	164.4 ± 0.7			
<i>Fase líquida(literatura)<sup>o</sup></i>								
353–393	298.15			78.9				

<sup>a</sup>Os valores de  $p(\theta)$  foram calculados através da equação 3.16; <sup>b</sup>os valores de  $\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)$  foram calculados através da equação 3.17; <sup>c</sup>desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados); definido como

$s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$ , onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew; <sup>d</sup>temperatura média; <sup>e</sup>temperatura do ponto triplo; <sup>f</sup>valores calculados a partir dos resultados de pressão de vapor (método estático) apresentados na referência [56]; <sup>g</sup>valores calculados a partir dos resultados de pressão de vapor (método de efusão) apresentados na referência [57]; <sup>h</sup>valores calculados a partir dos resultados de pressão de vapor (método estático) apresentados na referência [58]; <sup>i</sup>valores calculados a partir dos resultados de pressão de vapor (método de efusão) apresentados na referência [59]; <sup>j</sup>valores calculados a partir dos resultados de pressão de vapor (método de torção-efusão) apresentados na referência [59]; <sup>k</sup>valores calculados a partir dos resultados de pressão de vapor (*spinning rotor*) apresentados na referência [59]; <sup>l</sup>valores calculados a partir dos resultados de pressão de vapor (método de efusão) apresentados na referência [60]; <sup>m</sup>valores calculados a partir dos resultados de pressão de vapor (método de efusão) apresentados na referência [61]; <sup>n</sup>valor estimado; <sup>o</sup>valor determinado por CGC (*correlation gas-chromatography*) [62].

### Referências do capítulo 3

- [1] V. M. S. Morais, comunicação pessoal.
- [2] J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London (1970); M. J. S. Monte, “Aplicação de técnicas de efusão à determinação de entalpias de sublimação”. Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, (1990).
- [3] E. S. Domalsky, E. D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22 (1993) 805–1159.
- [4] J. S. Chickos, D. G. Hesse, J. F. Liebman, *Struct. Chem.* 4 (1993) 261–269.
- [5] J. S. Chickos, S. Hosseini, D. G. Hesse, J. F. Liebman, *Struct. Chem.* 4 (1993) 271–278.
- [6] M. J. S. Monte, A. R. R. P. Almeida, M. A. R. Matos, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 419–423.
- [7] E. W. Washburn, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 10 (1933) 525-558.
- [8] M. W. Chase Jr., NIST–JANAF *Thermochemical Tables*, 4th Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9 (1998) 1–1951.
- [9] W. V. Steele, R. D. Chirico, A. Nguyen, I. A. Hossenlopp, N. K. Smith, *AIChE Symp. Ser.* (1990) 138–154. Citado em:  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C55210&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>
- [10] H. G. Brittain, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 2492–2499.
- [11] N. B. Singh, S. S. Das, N. P. Singh, T. J. Agrawal, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 2878–2884
- [12] W. E. Acree Jr., *Thermochim. Acta* 189 (1991) 37–56, e referências citadas.
- [13] <http://www.sigmaaldrich.com/portugal.html>

- [14] A. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 33 (1960) 1188–1194.
- [15] J. E. Saavedra, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 860–861.
- [16] V. P. Kuceski, U.S. Patent 3,417,114, Dec 17, 1968.
- [17] S. V. Lieberman, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 1114–1116.
- [18] J. -L. M. Abboud, P. Jimenez, M. V. Roux, C. Turrion, C. Lopez-Mardomingo, A. Podosenin, D. W. Rogers, J. F. Liebman, *J. Phys. Org. Chem.* 8 (1995) 15–25.
- [19] J. S. Wettlaufer, M. GraeWorster, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 38 (2006) 427–52.
- [20] <http://www.alfa.com/pt/gh100w.pgm>
- [21] A. V. Blokhin, Y. U. Paulechka, G. J. Kabo, A. A. Kozyro, *J. Chem. Thermodyn.* 34 (2002) 29–55.
- [22] Y. V. Maksimuk, G. J. Kabo, V. V. Simirsky, A. A. Kozyro, V. M. Sevruck, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 293–298.
- [23] B. Semeniuk, H. Wilczura, *Fluid Phase Equilib.* 152 (1998) 337–345.
- [24] V. V. Serpinskii, S. A. Voitkevich, N. Yu. Lyuboshich, *Tr. Vses. Nauchno-Issled. Inst. Sint. Nat. Dushistyykh Veshchestv* 4 (1958) 125. Citado em: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C134203&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>
- [25] J. Buckingham, S. M. Donaghy, *Dictionary of Organic Compounds: Fifth Edition*, Chapman and Hall, New York 1 (1982). Citado em: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C55210&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>
- [26] R. R. Dreisbach, *Physical Properties of Chemical Compounds, Advances in Chemistry Series No. 15*, Am. Chem. Soc.: Washington, D. C. (1955). Citado em: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C55210&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>

- [27] R. H. Manzo, A. A. Ahumanda, *J. Pharm. Sci.* 79 (1990) 1109–1115.
- [28] S. H. Neau, G. L. Flynn, S. H. Yalkowsky, *Int. J. Pharm.* 49 (1989) 223–229.
- [29] F. Giordano, R. Bettini, C. Donini, A. Gazzaniga, M. R. Caira, G. G. Z. Zhang, D. J. W. Grant, *J. Pharm. Sci.* 88 (1999) 1210–1216.
- [30] G. L. Perlovich, S. V. Rodionov, and A. Bauer-Brandl, *Eur. J. Pharm. Sci.* 24 (2005) 25–33.
- [31] A. G. R. Scholz, E. Brunner, *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 72–74.
- [32] J. O. Fenwick, D. Harrop, A. J. Head, *J. Chem. Thermodyn.* 7 (1975) 944–954.
- [33] J. -P. E. Grolier, G. Roux-Desgranges, M. Berkane, E. Jimenez, E. Wilhelm, *J. Chem. Thermodyn.* 25(1) (1993) 41–50.
- [34] M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, J. M. S. Fonseca, C. A. D. Sousa, *J. Therm. Anal. Calorim.* 100 (2010) 465–474.
- [35] B. V. Lebedev, T. A. Bykova, Y. G. Kiparisova, Yu. A. Chernomordik, A. S. Kurapov, V. A. Sergeev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 2 (1985) 301–306.  
Citado em:  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C100470&Units=SI&Mask=2#Thermo-Condensed>
- [36] A. Lichanot, *Thermochim. Acta* 177 (1991) 265–272.
- [37] E. D. [Bergmann](#), S. [Berkovic](#), R. [Ikan](#), *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 6037–39.
- [38] S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. Klamt, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 499–510.
- [39] H. Kuramochi, K. Maeda, K. Kawamoto, *Envir. Toxicol. Chem.* 23 (2004) 1386–1393.

- [40] E. S. Domalski, E. D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 25 (1996) 1–525, e referências citadas.
- .
- [41] G. H. Parsons, C. H. Rochester, and C. E. C. Wood, *J. Chem Soc. B* 1974, 533.
- [42] H. M. G. de Wit, J. C. A. Offringa, C. G. de Kruif, J. C. Van Miltenburg, *Thermochim. Acta* 65 (1983) 43–51.
- [43] H. M. G. de Wit, C. G. de Kruif, J. C. Van Miltenburg, *J. Chem. Thermodyn.* 15 (1983) 891–902.
- [44] F. R. Hilgeman, F. Y. N. Mouroux, D. Mok, M. K. Holan, *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 220–222.
- [45] P. Jiménez, M. V. Roux, C. Turrión, *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 985–992
- [46] H. M. G. de Wit, J. C. Van Miltenburg, C. G. de Kruif, *J. Chem. Thermodyn.* 15 (1983) 651–663.
- [47] S. P. Verevkin, D.H. Zaitsau, V.N. Emel'yanenko, Y.U. Paulechka, A.V. Blokhin, A.B. Bazyleva, G.J. Kabo, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 4404–4411.
- [48] P. Jimenez, M. V. Roux, C. Turrion, *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 985–992.
- [49] D. J. Good, N. Rodriguez-Hornedo, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 2252–2264.
- [50] S. Nicoli, S. Belzi, P. Santi, M. R. Caira, J. Li, R. Bettini, *J. Pharm. Sci.* 97 (2008) 4830–4839.
- [51] H. Negoro, T. Miki, S. Ueda, T. Sanada, R. Okada, *Yakugaku Zasshi* 80 (1960) 670. Citado em: W. Acree Jr., J. S. Chickos, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 39 (2010) 1–942.
- [52] <http://www.tcichemicals.com/en/eu/>
- [53] D. C. Ginnings, G. T. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 522–527.

- [54] L. M. N. B. F. Santos, M. A. A. Rocha, L. R. Gomes, B. Schröder, J. A. P. Coutinho, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 2799–2808.
- [55] P. Pacor, *Anal. Chim. Acta* 37 (1967) 200–208.
- [56] M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, M. Fulem, J. M. S. Fonseca, C. A. D. Sousa, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 757–766.
- [57] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 778–787.
- [58] C. G. de Kruif, J. G. Blok, *J. Chem. Thermodyn.* 14 (1982) 201–206.
- [59] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, J. Huinink, *J. Chem. Thermodyn.* 27(1995) 175–190.
- [60] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, *Thermochim. Acta*, 171 (1990) 169–183.
- [61] M. Colomina, P. Jimenez, C. Turrion, *J. Chem. Thermodyn.* 14 (1982) 779–784.
- [62] J. S. Chickos, S. Hosseini, D. G. Hesse, *Thermochim. Acta* 249 (1995) 41–62.



# CAPÍTULO 4

## DISCUSSÃO DE RESULTADOS

---

- 4.1. Introdução
- 4.2. Correlações entre propriedades termodinâmicas de sublimação, vaporização e fusão de benzenos substituídos
  - 4.2.1. Propriedades termodinâmicas de sublimação
    - 4.2.1.1. Influência do volume do átomo de halogéneo
    - 4.2.1.2. Influência da temperatura de fusão
    - 4.2.1.3. Influência dos grupos substituintes
    - 4.2.1.4. Explicitação dos cálculos subjacentes à estimativa de pressões de vapor e de entalpias de sublimação
  - 4.2.2. Propriedades termodinâmicas de vaporização e de fusão
  - 4.2.3. Conclusões
- 4.3. Entalpias de ligação de hidrogénio
  - 4.3.1. Estimativa da entalpia de ligações de hidrogénio  $\text{N-H}\cdots\text{O}$
  - 4.3.2. Estimativa da entalpia de ligações de hidrogénio  $\text{O-H}\cdots\text{O}$
  - 4.3.3. Estimativa da entalpia de ligações de hidrogénio  $\text{N-H}\cdots\text{N}$
  - 4.3.4. Conclusões
- 4.4. Análise das contribuições entálpicas e entrópicas para a volatilidade
  - 4.4.1. Benzamidas
  - 4.4.2. Metil benzoatos
  - 4.4.3. *p*-Halofenóis
  - 4.4.4. Ácidos aminobenzóicos substituídos
  - 4.4.5. Compostos heterocíclicos azotados
- 4.5. Análise de estabilidade química por critérios termodinâmicos
  - 4.5.1. Isómeros da benzamida
  - 4.5.2. Isómeros do ácido aminometoxibenzóico
  - 4.5.3. Comparação das estabilidades das benzamidas e dos ácidos aminometoxibenzóicos

Referências





#### 4.1. Introdução

Tendo por base os resultados experimentais detalhadamente descritos no capítulo anterior, são desenvolvidos neste capítulo os seguintes tópicos, que integram os principais objetivos deste trabalho:

- Estimativa de propriedades termodinâmicas de sublimação, vaporização e fusão de benzenos substituídos;
- Determinação de entalpias de ligações intermoleculares de hidrogénio ( $\text{N-H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  e  $\text{N-H}\cdots\text{N}$ );
- Análise das contribuições entálpicas e entrópicas para a volatilidade de todos os compostos estudados e também para a estabilidade química de alguns deles.

Relativamente aos resultados apresentados no capítulo 3, cuja relevância advém não só do facto de terem propiciado o desenvolvimento destes tópicos, como do interesse do conhecimento dos valores das propriedades termodinâmicas determinadas para várias outras finalidades, deve referir-se o seguinte:

i) Os valores de entalpias molares de formação padrão em fase gasosa, determinados para 14 dos compostos estudados a partir de entalpias molares de formação padrão em fase cristalina e de entalpias molares de sublimação padrão, apresentam excelente concordância com os valores calculados por métodos computacionais [1-4]. Esta concordância confere fiabilidade adicional aos resultados experimentais, determinados para estes compostos por calorimetria de combustão e por medição de pressões de vapor.

ii) As pressões de vapor de oito dos compostos estudados foram determinadas através de dois métodos experimentais – o método de efusão de Knudsen (que depende da massa molar do vapor da amostra) e um método estático (que não depende da massa molar do vapor amostra). A excelente concordância entre os resultados determinados pelos dois métodos dá alguma garantia sobre a exatidão de ambos os métodos. Para todos estes compostos, a razão entre os valores da pressão de vapor determinada pelo método de efusão de Knudsen e pelo método estático, a uma mesma temperatura, é praticamente igual a um, confirmando assim que a fase gasosa desses compostos é constituída por monómeros, como se tinha admitido. Entre esses compostos estão incluídos a benzamida, a *N*-metilbenzamida e duas fluorobenzamidas, cujas moléculas se associam por ligações de hidrogénio, em fase cristalina. Por analogia, admitiu-se que a fase gasosa das outras

benzamidas substituídas estudadas neste trabalho é também constituída por monómeros.

O estudo do ácido benzóico, realizado neste trabalho num intervalo muito alargado de temperaturas, não indiciou qualquer associação das moléculas em fase gasosa, à semelhança do que se constatou em estudos anteriores [5-7]. Como se mostrou na tabela 3.267, o ácido benzóico apresenta valores semelhantes de pressão de vapor, determinados por métodos experimentais que dependem ou não da massa molar do vapor. Assim, apesar da dimerização típica da maioria dos ácidos benzóicos em fase cristalina [8], admitiu-se que, à semelhança do ácido benzóico, os seus derivados estudados neste trabalho também são constituídos por monómeros em fase gasosa.

#### **4.2. Correlações entre propriedades termodinâmicas de sublimação, vaporização e fusão de benzenos substituídos**

##### **4.2.1 Propriedades termodinâmicas de sublimação**

O desenvolvimento de correlações entre propriedades termodinâmicas de sublimação de benzenos substituídos, tendo em vista estimar a influência de diferentes substituintes no valor dessas propriedades, foi um dos objetivos previstos para este trabalho. As correlações formuladas são apresentadas e discutidas nesta secção.

###### **4.2.1.1. Influência do volume do átomo de halogéneo (F, Cl, Br, I)**

Na sequência dos estudos sobre volatilidades de ácidos *p*-halobenzóicos apresentados por Monte *et al.* [9] e Ribeiro da Silva *et al.* [10], decidiu-se efetuar o estudo termodinâmico de sublimação de outros benzenos mono halo-substituídos: metil *p*-halobenzoatos e *p*-halofenóis. A determinação de pressões de vapor utilizando o método estático permitiu calcular, através da equação de Clarke-Glew (2.53), os valores de propriedades termodinâmicas, quer de sublimação, quer de vaporização, destes compostos, a  $T = 298.15$  K (resumidos na tabela 4.2). O desenvolvimento de correlações lineares entre estas propriedades e o volume dos halogéneos (supostos esféricos e calculados a partir dos raios de Bondi [11], tabela 4.1) permitiu concluir que este parâmetro pode desempenhar um papel importante na estimativa de propriedades termodinâmicas de sublimação (incluindo as relativas aos ácidos *p*-halobenzóicos), bem como nas de vaporização, como será discutido na secção 4.2.2.

**Tabela 4.1.** Raios de Bondi e volumes dos átomos de halogéneo

Halogéneo	Raio de Bondi/nm <sup>[11]</sup>	10 <sup>3</sup> V/nm <sup>3</sup>
Flúor	0.147	13.30
Cloro	0.175	22.45
Bromo	0.185	26.45
Iodo	0.198	32.52

Nas figuras 4.1 a 4.3 pode observar-se, para cada uma das três famílias de halobenzenos *para*-substituídos consideradas (ácidos benzóicos, metil benzoatos e fenóis), a variação linear de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ ,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$  com o volume do átomo de halogéneo substituinte, traduzida pelas equações 4.1 a 4.9. Tendo-se observado que os valores da entalpia e entropia de sublimação do ácido *p*-iodobenzóico são ligeiramente inferiores aos valores previstos pelas equações 4.1 e 4.3, estas foram derivadas sem considerar os resultados relativos a este composto. Também não foram considerados na correlação que conduziu às equações 4.7 a 4.9 os resultados relativos ao *p*-fluorofenol, que são ligeiramente superiores aos valores previstos por essas correlações, como se pode constatar na figura 4.3.

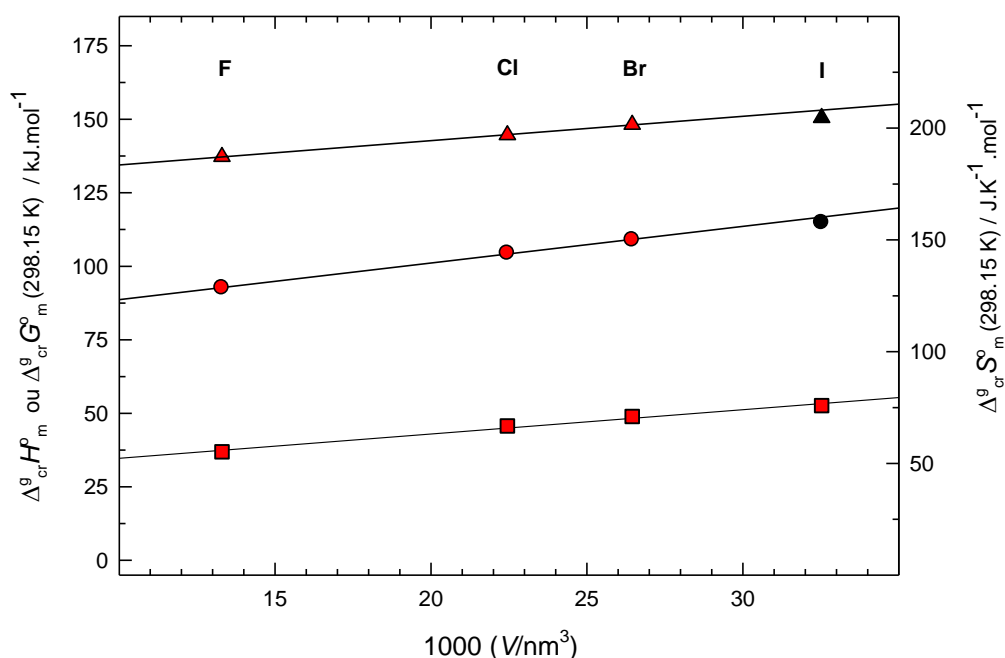
**Tabela 4.2.** Propriedades termodinâmicas de sublimação ou vaporização padrão ( $p^{\circ} = 0.1$  MPa), à temperatura  $T = 298.15$  K, e temperaturas e entalpias de fusão de ácidos *p*-halobenzóicos, metil *p*-halobenzoatos e *p*-halofenóis

Composto	Fase	$T_{\text{fus}}/\text{K}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}}H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$
			$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ácidos <i>p</i> -halobenzóicos						
Ácido <i>p</i> -fluorobenzóico <sup>a</sup>	cr	458.0	20.9	92.7 ± 0.9	36.9 ± 0.2	187.2 ± 2.8
Ácido <i>p</i> -clorobenzóico <sup>b</sup>	cr	513.4	30.9 ± 0.3	104.4 ± 0.6	45.7 ± 0.1	196.9 ± 1.7
Ácido <i>p</i> -bromobenzóico <sup>b</sup>	cr	526.3	30.87 ± 0.8	109.0 ± 0.6	48.9 ± 0.1	201.6 ± 1.7
Ácido <i>p</i> -iodobenzóico <sup>c</sup>	cr	543.7	35.24	113.6 ± 0.8	52.6 ± 0.1	204.6 ± 1.7
Metil <i>p</i> -halobenzoatos						
Metil <i>p</i> -fluorobenzoato <sup>d</sup>	cr	273.7	15.4 ± 0.2	72.7 ± 0.2	17.22 ± 0.01	186.2 ± 0.7
	l			56.0 ± 0.1	18.64 ± 0.01	125.3 ± 0.3
Metil <i>p</i> -clorobenzoato	cr	315.1	21.3 ± 0.3	83.4 ± 0.1	24.08 ± 0.01	199.0 ± 0.3
	l			62.4 ± 0.1	22.98 ± 0.01	132.2 ± 0.3
Metil <i>p</i> -bromobenzoato	cr	351.2	25.8 ± 0.3	89.3 ± 0.2	29.22 ± 0.01	201.5 ± 0.7
	l			66.1 ± 0.4	25.50 ± 0.04	136.2 ± 1.3
Metil <i>p</i> -iodobenzoato	cr	386.7	29.7 ± 0.2	97.0 ± 0.4	35.24 ± 0.03	207.1 ± 1.3
	l			71.0 ± 0.5	28.90 ± 0.01	141.2 ± 1.7

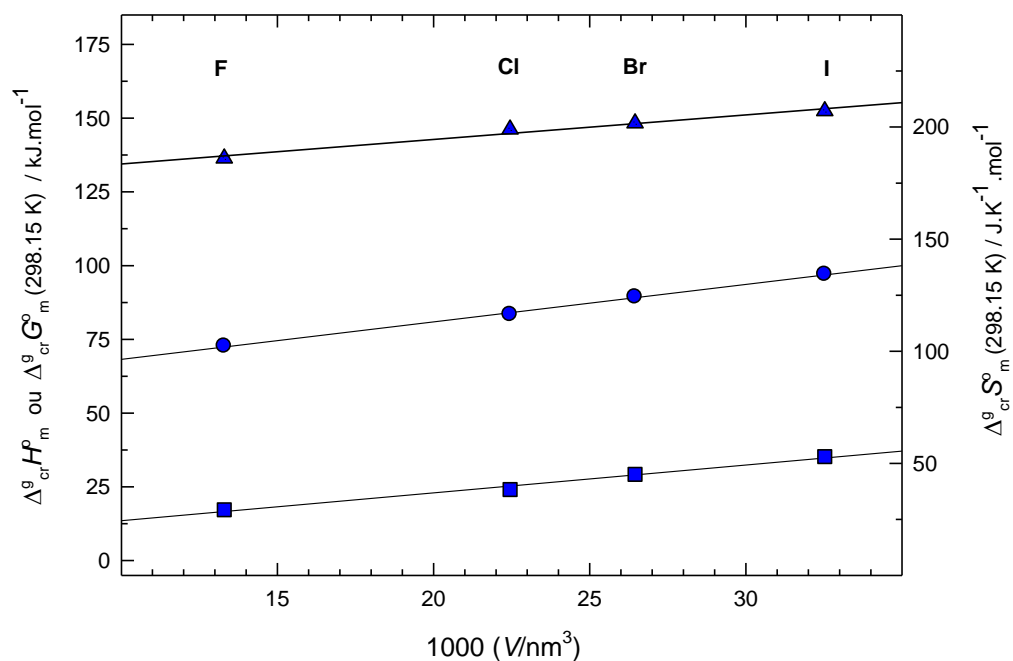
**Tabela 4.2.** (continuação)

Composto	Fase	$T_{\text{fus}}/\text{K}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}$
			kJ·mol <sup>-1</sup>			J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
<i>p</i> -Halofenóis						
<i>p</i> -Fluorofenol	cr	320.4	14.53 ± 0.20	74.1 ± 0.1	19.85 ± 0.01	182.0 ± 0.3
	l			60.0 ± 0.2	18.84 ± 0.01	138.0 ± 0.7
<i>p</i> -Clorofenol	cr	316.9	14.03 ± 0.24	78.9 ± 0.1	23.76 ± 0.01	184.9 ± 0.3
	l			65.7 ± 0.1	22.96 ± 0.01	143.4 ± 0.3
<i>p</i> -Bromofenol	cr	337.8	16.90 ± 0.15	84.2 ± 0.1	27.34 ± 0.01	190.7 ± 0.3
	l			68.7 ± 0.1	25.44 ± 0.01	145.1 ± 0.3
<i>p</i> -Iodofenol	cr	365.8	20.85 ± 0.24	90.2 ± 0.2	32.32 ± 0.01	194.1 ± 0.3
	l			73.0 ± 0.4	28.83 ± 0.03	148.2 ± 0.2

<sup>a</sup>Os valores das propriedades termodinâmicas de sublimação estão publicados na ref. [12], tendo sido calculados a partir dos resultados de pressões de vapor publicados na ref. [13]; <sup>b</sup>os valores das propriedades termodinâmicas de sublimação estão publicados na ref. [12], tendo sido calculados a partir dos resultados de pressões de vapor publicados na ref. [10]; <sup>c</sup>os valores das propriedades termodinâmicas de sublimação estão publicados na ref. [12], tendo sido calculados a partir dos resultados de pressões de vapor publicados na ref. [9]; <sup>d</sup>O valor de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15\text{ K})$  foi calculado a partir do valor de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}} = 273.7\text{ K})$ , determinado através dos valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}} = 273.7\text{ K})$  e de  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}} = 273.7\text{ K})$ , corrigido para a temperatura de 298.15 K utilizando  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ}(298.15\text{ K}) = -(20.0 \pm 5.9)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . O valor de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}(298.15\text{ K})$  foi calculado inserindo na equação de Clarke-Glew os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15\text{ K})$ ,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ}(298.15\text{ K})$  e os valores de pressão e temperatura no ponto triplo. O valor de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}$  foi calculado através da equação 3.17.



**Figura 4.1. Ácidos *p*-halobenzóicos:** representação gráfica de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$  (●),  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$  (■) e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}$  (▲) em função do volume do átomo de halogéneo substituinte. ●, valor de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$  do ácido *p*-iodobenzóico; ▲, valor de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}$  do ácido *p*-iodobenzóico.



**Figura 4.2.** Metil *p*-halobenzoatos: representação gráfica de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$  (●),  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$  (■) e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}$  (▲) em função do volume do átomo de halogéneo substituinte.

#### ▪ Ácidos *p*-halobenzoicos

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 76.2 + 1246 (V/\text{nm}^3) \quad (R^2 = 0.999) \quad (4.1)$$

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 26.5 + 826 (V/\text{nm}^3) \quad (R^2 = 0.988) \quad (4.2)$$

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 172.6 + 1091 (V/\text{nm}^3) \quad (R^2 = 0.999) \quad (4.3)$$

#### ▪ Metil *p*-halobenzoatos

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 55.5 + 1270 (V/\text{nm}^3) \quad (R^2 = 0.998) \quad (4.4)$$

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 4.09 + 944 (V/\text{nm}^3) \quad (R^2 = 0.989) \quad (4.5)$$

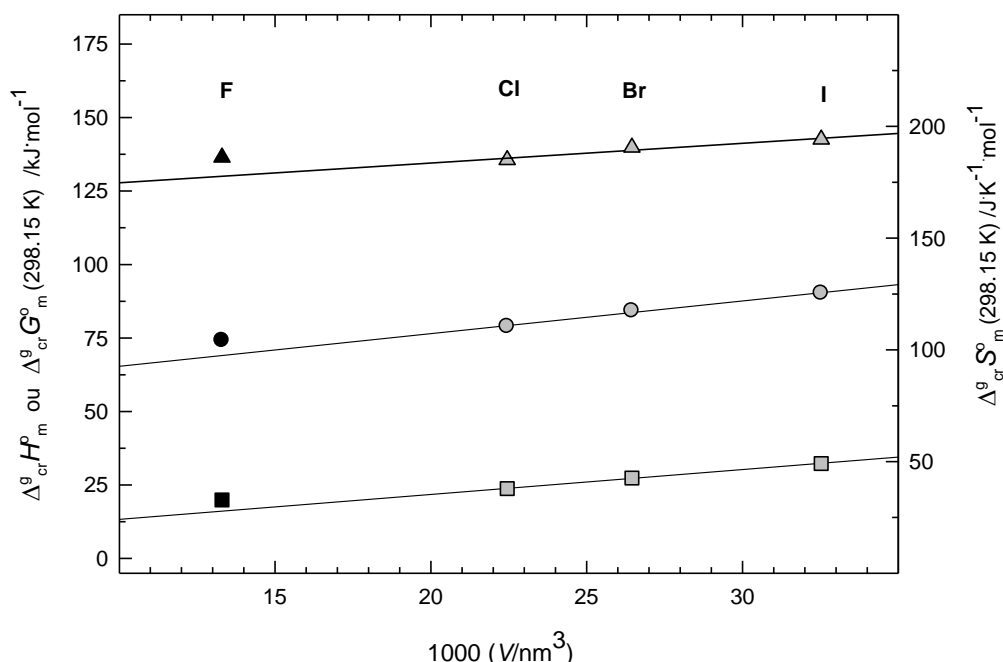
$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 172.5 + 1095 (V/\text{nm}^3) \quad (R^2 = 0.977) \quad (4.6)$$

#### ▪ *p*-Halofenóis

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 54.3 + 1111 (V/\text{nm}^3) \quad (R^2 = 0.993) \quad (4.7)$$

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 4.80 + 848 (V/\text{nm}^3) \quad (R^2 = 0.999) \quad (4.8)$$

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 165.9 + 883 (V/\text{nm}^3) \quad (R^2 = 0.940) \quad (4.9)$$



**Figura 4.3. *p*-Halofenóis:** representação gráfica de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  ( $\bullet$ ),  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}$  ( $\blacksquare$ ) e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}$  ( $\blacktriangle$ ) em função do volume do átomo de halogéneo substituinte. Os símbolos  $\blacktriangle$ ,  $\bullet$  e  $\blacksquare$  representam, respetivamente, os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ ,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}$ , do *p*-fluorfenol.

#### 4.2.1.2. Influência da temperatura de fusão

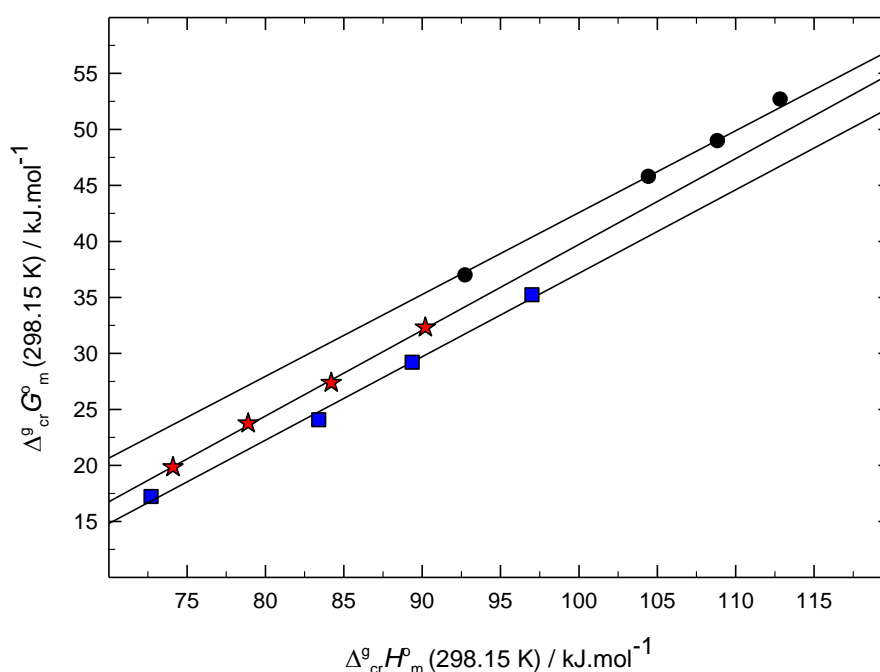
Foram desenvolvidas recentemente correlações envolvendo a temperatura de fusão e a entalpia de sublimação que permitem estimar pressões de vapor de alguns grupos de compostos orgânicos sólidos com afinidades estruturais [12–16] ou de grupos mais abrangentes de compostos orgânicos, considerando a inclusão adicional de parâmetros estruturais naquelas correlações [17].

A partir dos resultados disponíveis na literatura para os ácidos halobenzóicos [9,10] e dos resultados determinados neste trabalho para os metil *p*-halobenzoatos e *p*-halofenóis, desenvolveram-se diversas correlações entre a temperatura de fusão e propriedades termodinâmicas de sublimação. Algumas destas correlações incluem também o volume dos átomos do halogéneo substituinte, cuja relevância para a estimativa destas propriedades termodinâmicas foi evidenciada na secção anterior.

A figura 4.4 apresenta a relação entre  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  (298.15 K) e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}$  (298.15 K) para fenóis *p*-halogenados, metil *p*-halobenzoatos e ácidos *p*-halobenzóicos, que pode ser explicitada através de três correlações lineares definidas pelas equações 4.10, 4.11 e 4.12, respetivamente.

Estas correlações revelam que, para valores de entalpia de sublimação iguais, os compostos incluídos em cada uma das famílias referidas apresentam a seguinte ordem crescente de volatilidade: ácidos *p*-halobenzóicos < *p*-halofenóis < metil *p*-halobenzoatos.

Aquelas três equações podem ser substituídas por uma única, equação 4.13 (em que a temperatura de fusão é incluída como variável independente), que prevê com reduzida incerteza a volatilidade daqueles compostos (e também do benzeno), independentemente da série a que pertencem, como se mostra na figura 4.5.



**Figura 4.4.** Variação de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$  (298.15 K) em função de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$  (298.15 K) de fenóis *p*-halogenados (★), metil *p*-halobenzoatos (■) e ácidos *p*-halobenzóicos (●).

#### ▪ *p*-Halofenóis

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -36.9 + 0.766 (\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad (R^2 = 0.999) \quad (4.10)$$

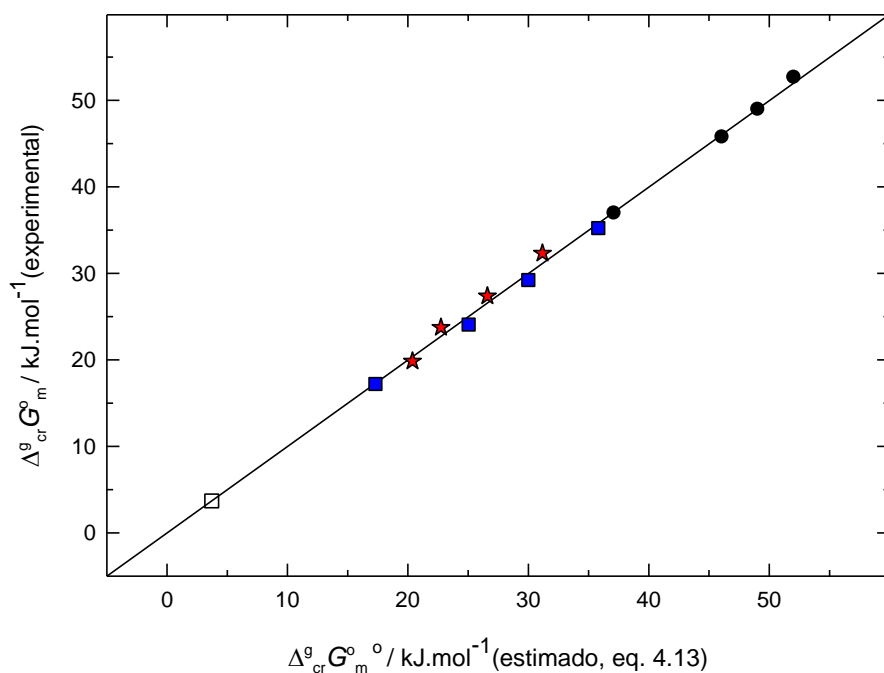
#### ▪ Metil *p*-halobenzoatos

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -37.3 + 0.745 (\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad (R^2 = 0.996) \quad (4.11)$$

#### ▪ Ácidos *p*-halobenzóicos

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -32.4 + 0.747 (\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad (R^2 = 0.9997) \quad (4.12)$$





**Figura 4.5.** Valores experimentais de  $\Delta_{\text{cr}}^g G_m^o$  (298.15 K) em função da temperatura de fusão e de  $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o$  (298.15 K), eq. 4.13, para fenóis *p*-halogenados (★), metil *p*-halobenzoatos (■), ácidos *p*-halobenzóicos (●) e benzeno (□).

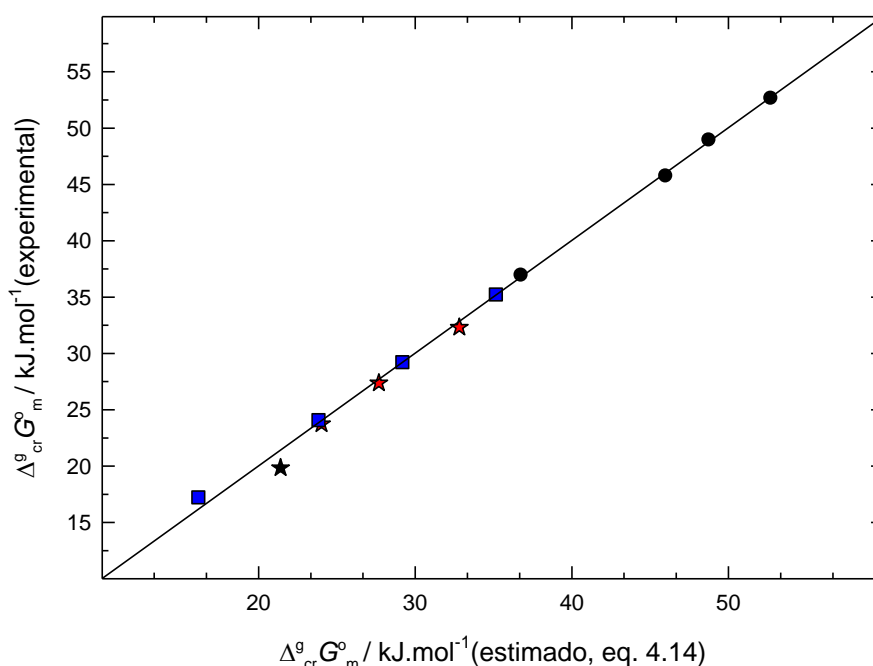
$$\Delta_{\text{cr}}^g G_m^o / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -34.8 + 0.0500 (T_{\text{fus}} / \text{K}) + 0.529 (\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (4.13)$$

( $R^2 = 0.998$ )

Para os referidos benzenos substituídos, a energia de Gibbs de sublimação padrão pode, ainda, ser estimada através da equação 4.14, considerando como variáveis independentes a temperatura de fusão e o volume do átomo de halógeno substituinte. Esta correlação, apresentada na figura 4.6, pode transformar-se na equação 4.15 que permite estimar diretamente as pressões de vapor, à temperatura de 298.15 K, daqueles compostos.

$$\Delta_{\text{cr}}^g G_m^o / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -17.7 + 297 (V / \text{nm}^3) + 0.111 (T_{\text{fus}} / \text{K}) \quad (R^2 = 0.999) \quad (4.14)$$

$$\ln[p(298.15 \text{ K}) / \text{Pa}] = 18.65 - 120 (V / \text{nm}^3) - 0.0448 (T_{\text{fus}} / \text{K}) \quad (4.15)$$

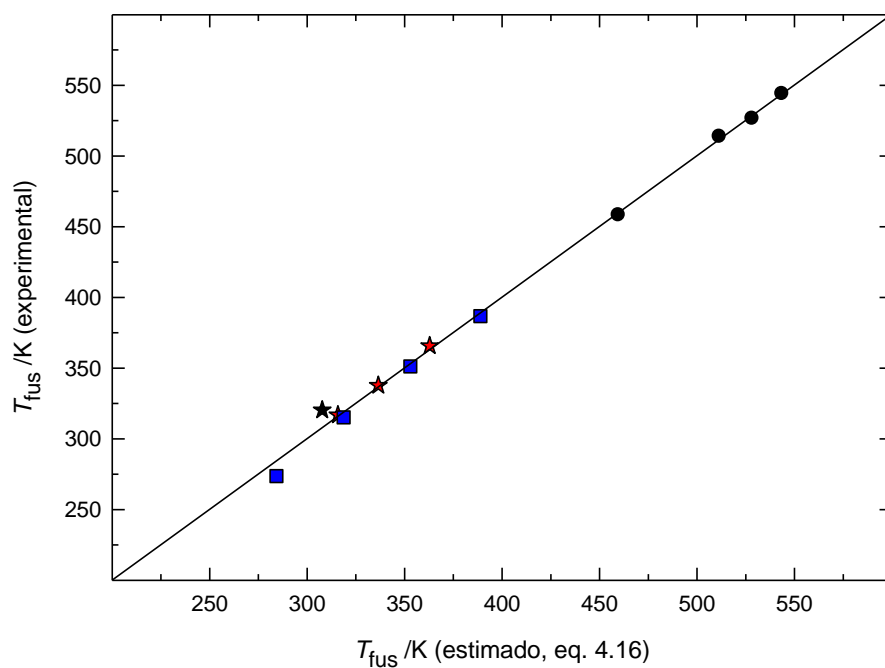


**Figura 4.6.** Valores experimentais de  $\Delta_{cr}^0 G_m^o$  (298.15 K) e estimados, (eq. 4.14), em função da temperatura de fusão e do volume do átomo de halogéneo substituinte de *p*-halofenóis (★), metil *p*-halobenzoatos (■), ácidos *p*-halobenzóicos (●). ★, valor relativo ao *p*-fluorofenol.

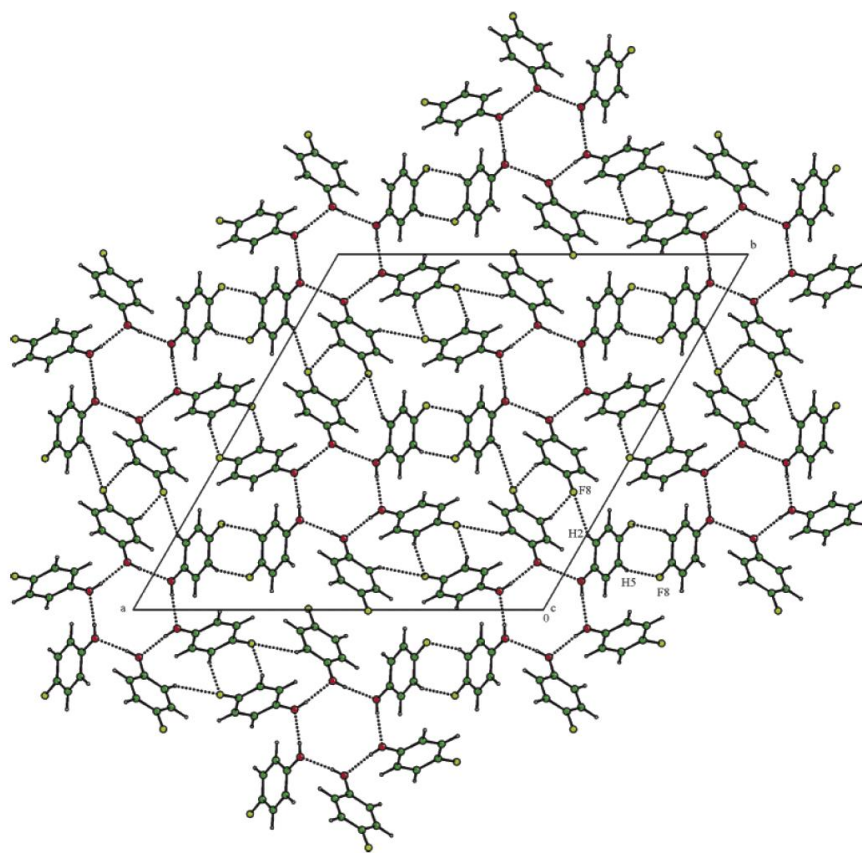
A temperatura de fusão (propriedade que tem sido considerada difícil de estimar [18]) dos *p*-halobenzenos considerados (com exceção do *p*-fluorofenol) correlaciona-se muito bem com a energia de Gibbs de sublimação padrão, a 298.15 K, e com o volume do átomo de halogéneo (figura 4.7), através da equação 4.16.

$$T_{fus}/K = 159.4 - 2667 (V/nm^3) + 8.99 (\Delta_{cr}^0 G_m^o/kJ \cdot mol^{-1}) \quad (R^2 = 0.999) \quad (4.16)$$

Como foi referido, em algumas correlações que envolvem *p*-halofenóis, o volume do átomo de flúor parece não ser bem correlacionável com as outras propriedades envolvidas nessas correlações. Este facto pode ser consequência de características específicas da complexa estrutura cristalina do *p*-fluorofenol (figura 4.8 [19]). Esta revela a existência de ligações intermoleculares de hidrogénio O–H $\cdots$ O mais curtas que as verificadas nos outros *p*-halofenóis [19], envolvendo simultaneamente seis moléculas e originando a formação de anéis hexagonais ligados entre si.



**Figura 4.7.** Valores experimentais da temperatura de fusão em função de  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  (298.15 K) e do volume do átomo de halogéneo substituinte (eq. 4.16) de  $p$ -halofenóis (★), metil  $p$ -halobenzoatos (■), e ácidos  $p$ -halobenzoicos (●). ★, valor relativo ao  $p$ -fluorofenol.

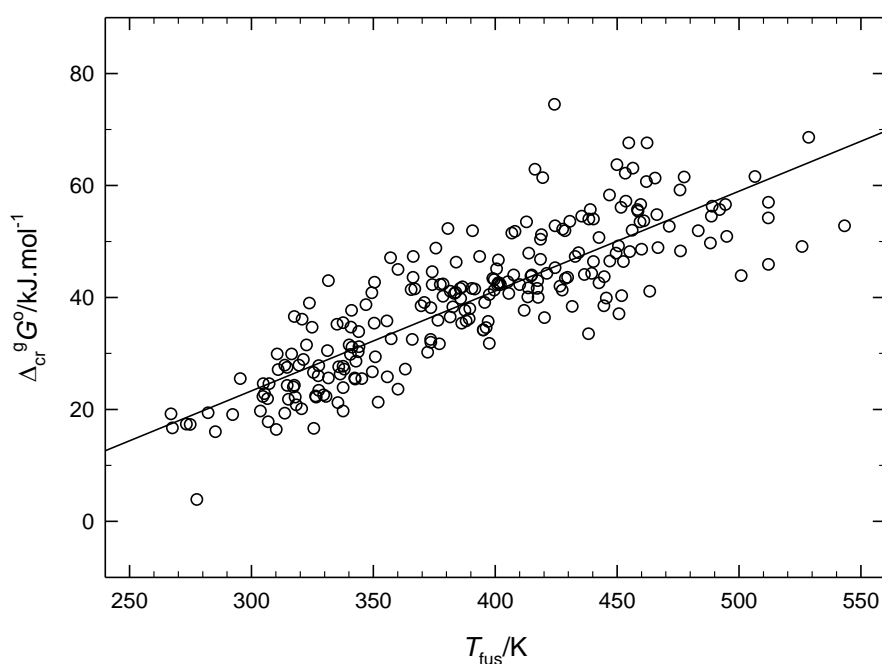


**Figura 4.8.** Estrutura cristalina do composto  $p$ -fluorofenol a  $T = 150$  K, apresentada na ref. [19]).

A eficácia revelada pela equação 4.13 na previsão de valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$  (298.15 K), a partir de valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$  e de temperaturas de fusão, levou a que se procurasse alargar o universo de aplicabilidade da correlação. Para isso, colecionaram-se numa base de dados resultados de entalpias de sublimação, pressões de vapor e temperaturas de fusão de 240 benzenos substituídos, que incluem os estudados no presente trabalho, com 30 grupos substituintes diferentes (ver tabela A3 em apêndice). Por razões óbvias, compostos que sofrem decomposição antes ou durante a fusão, bem como aqueles que apresentam mesofases antes da isotropização, não foram selecionados. Os resultados recolhidos foram determinados experimentalmente por grupos de investigação com vasta experiência em medição de pressões de vapor, nomeadamente os grupos de Madrid (Roux *et al.*), 17 %, Rostock (Verevkin *et al.*), 17%, Utrecht (de Kruif *et al.*), 4 %, e de Cox *et al.*, 4%; cerca de 56 % desses resultados foram determinados experimentalmente neste trabalho, ou por outros investigadores do CIQ-UP.

Na figura 4.9 mostra-se a dependência de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$  (298.15 K) com a temperatura de fusão, derivada a partir dos resultados incluídos na referida base de resultados. A equação 4.17, que traduz essa dependência, é caracterizada por um coeficiente de correlação  $R^2 = 0.70$ .

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -30.0 + 0.178 (T_{\text{fus}} / \text{K}) \quad (4.17)$$

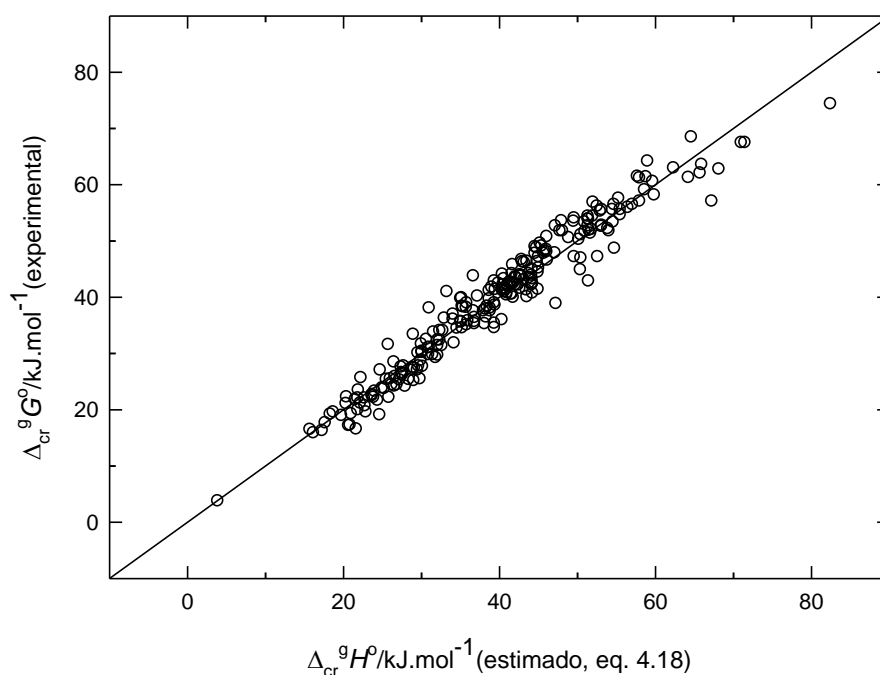


**Figura 4.9.** Correlação entre  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$  (298.15 K) e a temperatura de fusão de benzenos substituídos.

Por outro lado, a dependência entre energia de Gibbs e entalpia de sublimação padrão, representada na fig. 4.10 e traduzida pela equação 4.18, apresenta um coeficiente de correlação superior ao da equação anterior.

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -(26.5 \pm 1.0) + (0.653 \pm 0.010) \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.18)$$

( $R^2 = 0.951$ ;  $\sigma_{\text{est}} = 2.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $N = 240$  compostos),



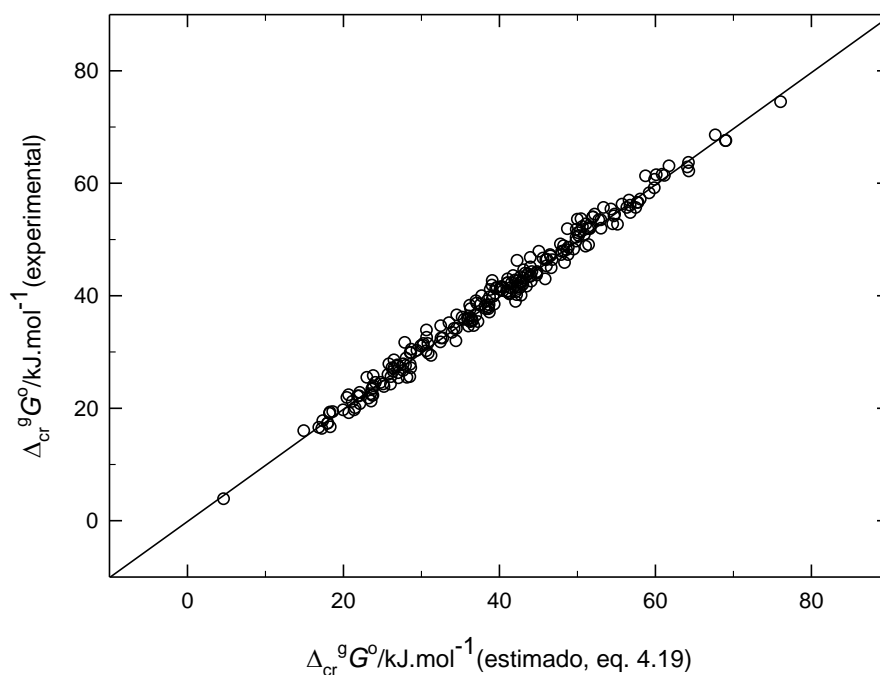
**Figura 4.10.** Valores experimentais de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$  (298.15 K) em função de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ , (eq. 4.18), para os benzenos substituídos.

A equação 4.19, representada na figura 4.11, expressa a boa correlação que se obtém quando estão envolvidas simultaneamente as duas variáveis independentes ( $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$  e  $T_{\text{fus}}$ ), sendo o erro padrão da estimativa<sup>2</sup>,  $\sigma_{\text{est}} = 1.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , bastante pequeno.

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = & -(35.5 \pm 0.6) + (0.057 \pm 0.002) (T_{\text{fus}} / \text{K}) \\ & + (0.524 \pm 0.007) (\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned} \quad (4.19)$$

( $R^2 = 0.987$ ;  $\sigma_{\text{est}} = 1.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $N = 233$  compostos)

<sup>2</sup>  $\sigma_{\text{est}} = [\sum (Y - \hat{Y})^2 / N]^{0.5}$ , onde  $Y$  representa o resultado experimental,  $\hat{Y}$ , o seu valor estimado e  $N$  o número de resultados



**Figura 4.11.** Correlação entre valores experimentais e valores estimados de  $\Delta_{cr}^{\circ}G_m^{\circ}$  (298.15 K), (eq. 4.19), para benzenos substituídos.

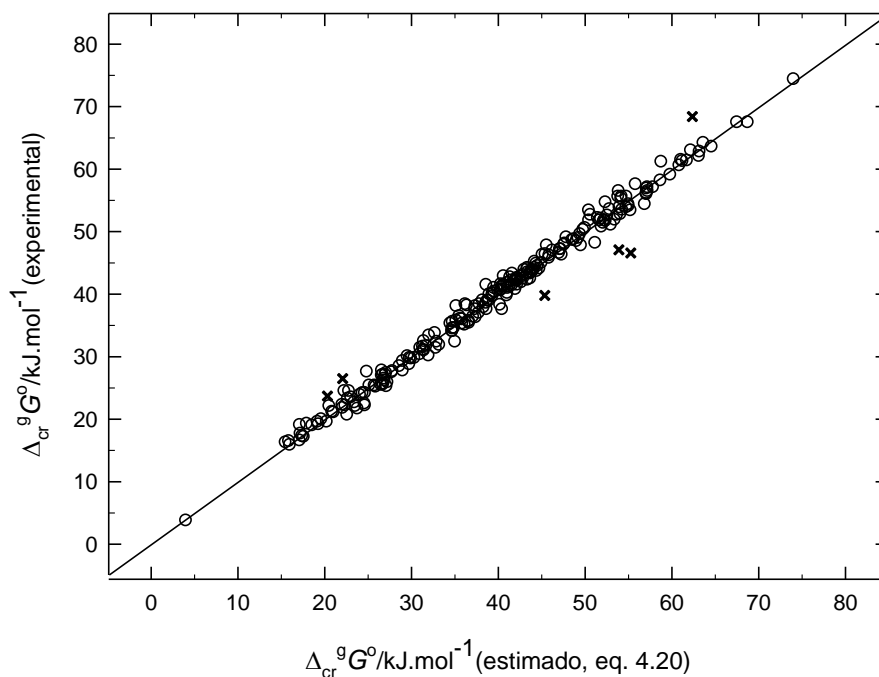
#### 4.2.1.3. Influência dos grupos substituintes

Apesar da equação 4.19 permitir uma estimativa razoável de pressões de vapor de benzenos substituídos, à temperatura de 298.15 K, a sua utilização pressupõe o conhecimento da entalpia de sublimação destes compostos. No entanto, para muitos compostos, o valor da entalpia de sublimação não é conhecido, não sendo possível nestes casos estimar a pressão de vapor através daquela equação. Usando uma abordagem diferente, procurou-se avaliar a contribuição de cada um dos 30 substituintes dos benzenos selecionados, para a pressão de vapor desses compostos, descontada a contribuição da sua temperatura de fusão. Uma análise de regressão linear múltipla, que incluiu como variáveis o número de cada substituinte *i* no anel benzénico, a temperatura de fusão do composto e o número de eventuais efeitos *orto* (entre grupos vizinhos), permitiu otimizar a contribuição de cada uma dessas variáveis para a volatilidade de cada composto. Os resultados da referida regressão indicaram a existência de efeitos significativos de alguns substituintes em posição *para*, que foram posteriormente considerados na regressão linear múltipla que originou a equação 4.20 e que está representada na figura 4.12.

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -(11.51 \pm 0.73) + (0.0557 \pm 0.0026) (T_{\text{fus}} / \text{K}) \\ + \sum n_i \cdot g_i + \sum n_x \cdot x_{(\text{R}_j / \text{R}_k)}^{\text{G}} + \sum n_y \cdot y_{(\text{R}_j / \text{R}_k)}^{\text{G}} \quad (4.20)$$

( $R^2 = 0.993$ ;  $\sigma_{\text{est}} = 1.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $N = 234$  compostos),

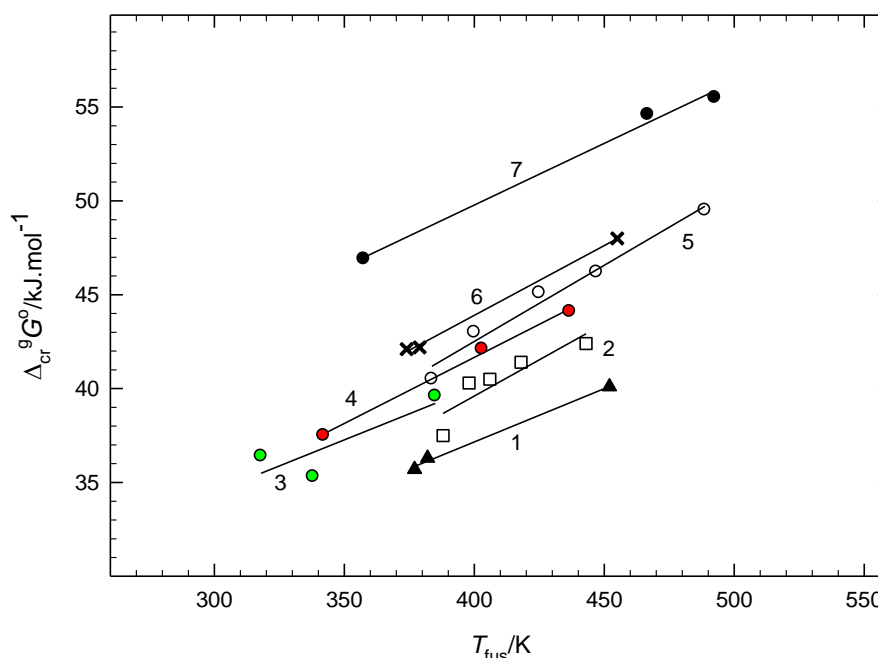
Nesta equação,  $g_i$  representa a contribuição de cada substituinte  $i$  para a diferença  $[\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ} (298.15 \text{ K}) - 0.056 (T_{\text{fus}} / \text{K})]^3$ , sendo  $n_i$  o seu número.  $x_{(\text{R}_j / \text{R}_k)}^{\text{G}}$  é a contribuição da interação entre os substituintes  $\text{R}_j$  e  $\text{R}_k$  em posição *orto* e  $n_x$  refere-se ao número dessas interações.  $y_{(\text{R}_j / \text{R}_k)}^{\text{G}}$  e  $n_y$  têm idêntico significado para os substituintes  $\text{R}_j$  e  $\text{R}_k$  em posição *para*. Interessantemente, o coeficiente da temperatura de fusão nesta equação é idêntico ao coeficiente que afeta esta propriedade na equação 4.19.



**Figura 4.12.** Correlação entre valores experimentais e valores calculados de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ} (298.15 \text{ K})$ , (eq. 4.20), para benzenos substituídos. **x**, resultados não considerados na derivação da equação, (*ouliers*).

<sup>3</sup>Como se demonstra na secção 4.2.2,  $g_i$  representa também a contribuição do substituinte  $i$  para a energia de Gibbs de vaporização padrão, à temperatura de 298.15 K.

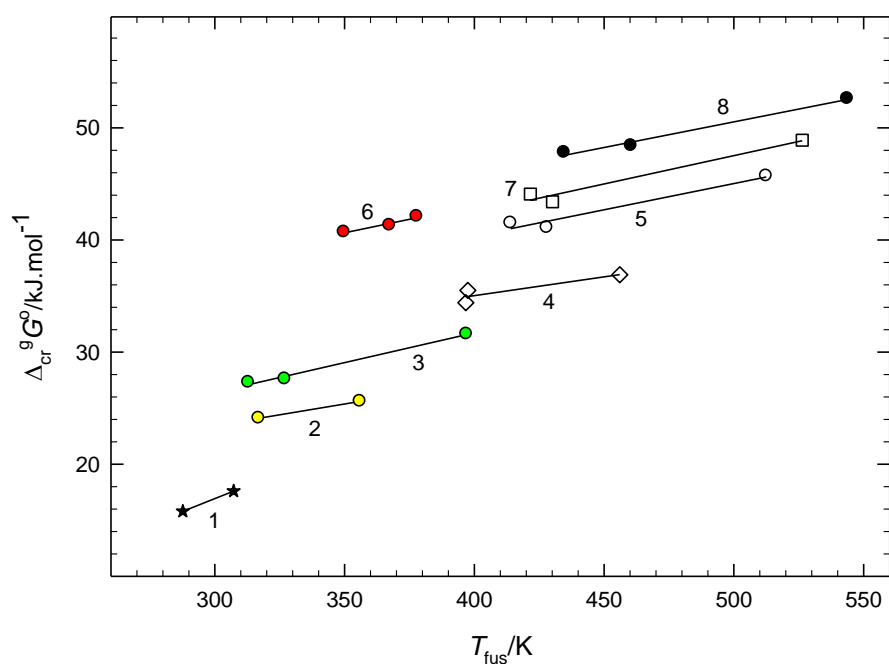
Como se pode observar nas figuras 4.13 e 4.14, os valores de  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  (298.15 K) dos isómeros de benzenos substituídos aumentam regularmente com o aumento da temperatura de fusão, para a maioria dos benzenos estudados. Assim, a temperatura de fusão parece diferenciar, quantitativamente, as volatilidades de isómeros de benzenos substituídos. Esta tendência é interrompida quando as interações entre substituintes em posição *orto* afetam a volatilidade do isómero, principalmente quando se estabelecem entre eles ligações de hidrogénio intramoleculares. Constata-se também que a média dos declives das relações lineares apresentadas nas figuras 4.13 e 4.14 é de 0.061, valor muito próximo do coeficiente que afeta a temperatura de fusão nas equações 4.19 e 4.20.



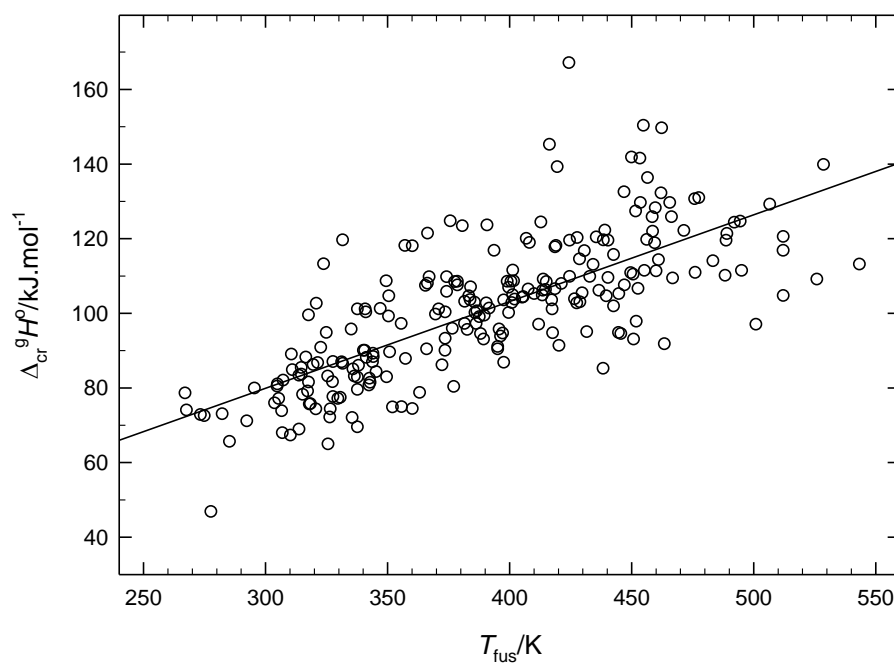
**Figura 4.13.** Variação de  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  (298.15 K) com a temperatura de fusão em isómeros de benzenos. 1, ácidos metilbenzóicos; 2, ácidos dimetilbenzóicos; 3, ácidos etilbenzóicos; 4, ácidos tert-butilbenzóicos; 5, ácidos trimetilbenzóicos; 6, ácidos metoxibenzóicos; 7, monometilftalatos.

Dada a importância do conhecimento de entalpias de sublimação, procurou-se desenvolver uma equação semelhante à equação 4.20, que permitisse estimar valores de  $\Delta_{cr}^g H_m^o$  (298.15 K) para os compostos referidos, embora se tenha constatado que o coeficiente de correlação entre esta propriedade e a temperatura de fusão, apresentada na figura 4.15, e definida pela equação 4.21, é demasiado baixo.





**Figura 4.14.** Variação de  $\Delta_{cr}^9 G_m^0$  (298.15 K) com a temperatura de fusão em isômeros de benzenos substituídos. 1, fluorobenzonitrilos; 2, bromonitrobenzenos; 3, cloronitrobenzenos; 4, ácidos fluorobenzóicos; 5, ácidos clorobenzóicos; 6, ácidos fenilacéticos; 7, ácidos bromobenzóicos; 8, ácidos iodobenzóicos.



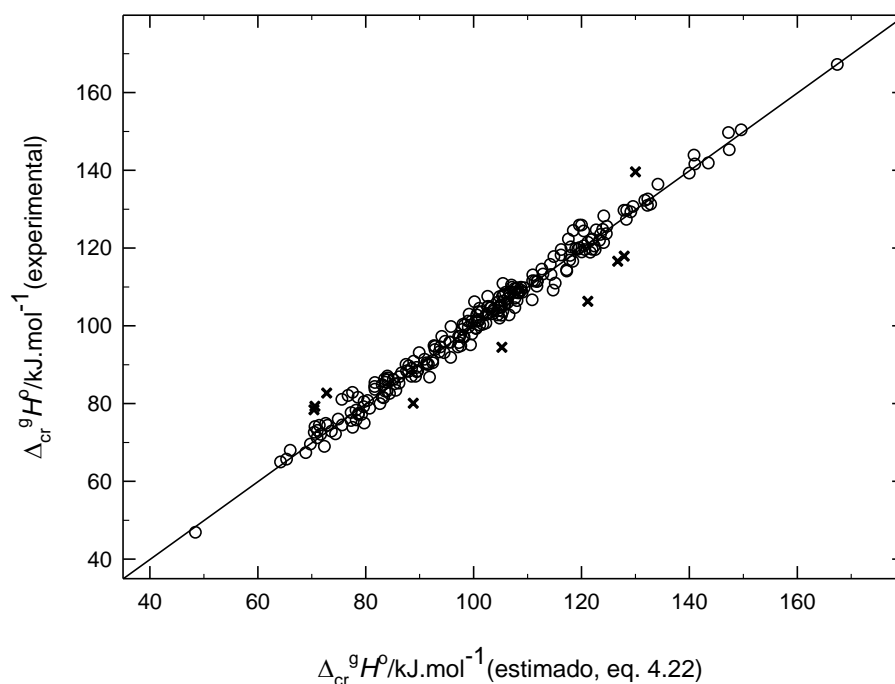
**Figura 4.15.** Correlação entre  $\Delta_{cr}^9 H_m^0$  (298.15 K) e a temperatura de fusão de benzenos substituídos.

$$\Delta_{cr}^9 H_m^0 / \text{kJ.mol}^{-1} = 10.2 + 0.235 (T_{fus} / \text{K}) \quad (R^2 = 0.55) \quad (4.21)$$

Apesar daquela fraca dependência, a regressão linear múltipla apresentada na figura 4.16, desenvolvida de forma semelhante à que originou a equação 4.20, e descrita pela equação 4.22, apresenta um erro padrão da estimativa ( $\sigma_{est} = 2.4$  kJ·mol<sup>-1</sup>) inferior à incerteza experimental de alguns resultados publicados na literatura. Nesta equação  $h_i$  representa a contribuição de cada substituinte  $i$ , para a diferença [ $\Delta_{cr}^g H_m^o(298.15\text{ K}) - 0.031(T_{fus}/K)$ ], e os outros símbolos representam variáveis análogas às incluídas na equação 4.20.

$$\begin{aligned} \Delta_{cr}^g H_m^o / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = & (40.0 \pm 1.5) + (0.031 \pm 0.005) (T_{fus}/K) + \sum n_i \cdot h_i \\ & + \sum n_x \cdot x_{(R_j/R_k)}^H + \sum n_y \cdot y_{(R_j/R_k)}^H \end{aligned} \quad (4.22)$$

( $R^2 = 0.986$ ;  $\sigma_{est} = 2.4$  kJ·mol<sup>-1</sup>;  $N = 231$  compostos)



**Figura 4.16.** Correlação entre valores experimentais e valores calculados de  $\Delta_{cr}^g H_m^o(298.15\text{ K})$ , (eq. 4.22), para benzenos substituídos. x, resultados não considerados na derivação da equação (*ouliers*).

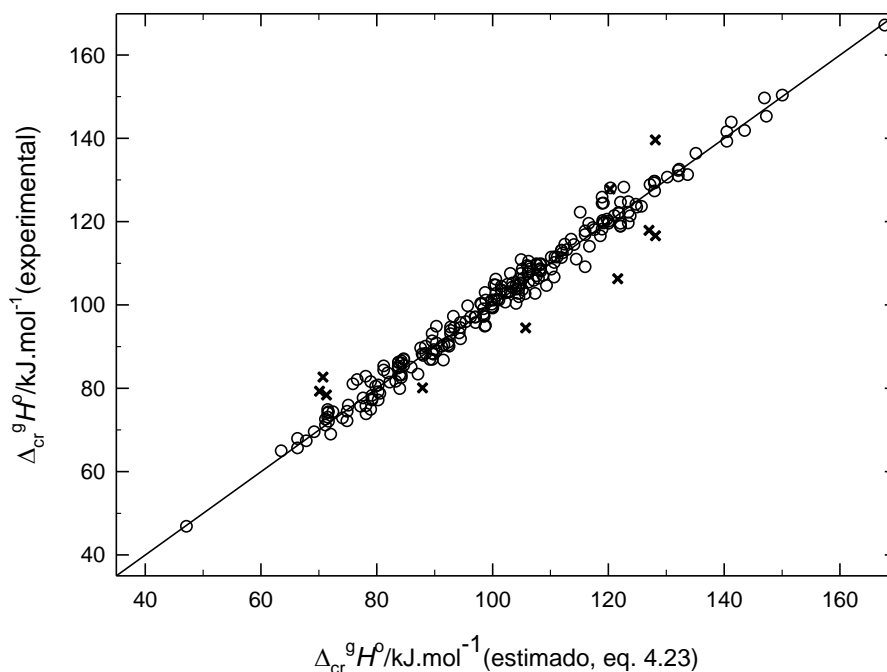
Alguns dos compostos incluídos na base de dados apresentam transições entre diferentes estruturas cristalinas, crII-crI, sendo a fase crII a mais estável à temperatura de 298.15 K e crI a fase mais estável imediatamente antes da fusão. Nestes casos, como a temperatura de fusão da fase crII é geralmente desconhecida, a entalpia de sublimação da fase crI (calculada para a temperatura

de 298.15 K) foi utilizada para derivar as correlações envolvendo a temperatura de fusão. Foi também estabelecida uma outra correlação (eq. 4.23), que não inclui a temperatura de fusão, considerando para todos os compostos os valores de entalpias de sublimação da fase cristalina termodinamicamente estável à temperatura de 298.15 K. Esta correlação está representada na figura 4.17,

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = (47.3 \pm 0.9) + \sum n_i \cdot h_i' + \sum n_x \cdot x_{(\text{R}_j / \text{R}_k)}^{\text{H}} + \sum n_y \cdot y_{(\text{R}_j / \text{R}_k)}^{\text{H}} \quad (4.23)$$

$$(R^2 = 0.984; \sigma_{\text{est}} = 2.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; N = 231 \text{ compostos}),$$

Na equação 4.23,  $h_i'$  representa a contribuição média do substituinte  $i$  para o valor de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$  (298.15 K) da fase mais estável a  $T = 298.15 \text{ K}$  e os outros símbolos têm significado idêntico aos dos que figuram na equação 4.22. Note-se que esta equação não diferencia entre isómeros, conduzindo ao mesmo valor para qualquer deles, se as interações *orto* e *para* não forem relevantes. Obviamente, a ordenada na origem representa a entalpia de sublimação do benzeno ( $n_i = 0$ ) estimada pela equação.



**Figura 4.17.** Correlação entre valores experimentais e valores calculados de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$  (298.15 K), (eq. 4.23), para benzenos substituídos. x, resultados não considerados na derivação da equação (*ouliers*).

Sendo o benzeno um líquido à temperatura  $T = 298.15$  K, as suas propriedades de sublimação a esta temperatura são virtuais. Apesar disso, o interesse no seu conhecimento prende-se com o facto deste composto funcionar como referência para vários cálculos termoquímicos. No entanto, os resultados disponíveis na literatura para as propriedades termodinâmicas de sublimação do benzeno apresentam consideráveis discrepâncias como se mostra na tabela 4.3, variando os resultados de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})$ , publicados na literatura, entre (44.2 e 53.9)  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})$  entre (1.6 e 6.0)  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Os valores seleccionados para a base de resultados, apresentados na tabela A3 (apêndice) são os que se apresentam na primeira linha da tabela 4.3. Note-se, no entanto, que os valores seleccionados não condicionam significativamente os resultados que são derivados das correlações, atendendo a que este composto é apenas um dos 240 compostos cujas moléculas contêm um anel benzénico que foram colecionados na referida base. Assim, é interessante verificar que os resultados estimados para o benzeno, a partir das correlações apresentadas, estão em razoável acordo com os que foram seleccionados:  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = 4.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (eq. 4.20);  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = 48.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (eq. 4.22);  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = 47.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (eq. 4.23).

**Tabela 4.3.** Propriedades termodinâmicas padrão ( $p^{\circ} = 10^5$  Pa) de sublimação do benzeno a  $T = 298.15$  K

$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Método	Referência
<b>46.6 ± 0.6<sup>a,b</sup></b>	<b>3.7 ± 0.1<sup>a,b</sup></b>	<b>Efusão perda de massa (ME)</b>	<b>[20]</b>
53.9 ± 1.0 <sup>a</sup>	1.6 ± 0.1 <sup>a</sup>	Torção-efusão (TE)	[20]
48.8 ± 2.0 <sup>a</sup>	2.6 ± 0.1 <sup>a</sup>	TE + ME	[20]
45.7 ± 0.5 <sup>c</sup>	6.0	n.d.	[21], [22]
44.7 ± 2.0 <sup>d</sup>		Recomendado	[23]
44.2 ± 0.2 <sup>e</sup>		Indireto (fusão + vaporização)	
48.6	4.8	Eq. 4.22; Eq. 4.19	
47.3	4.0	Eq. 4.23; Eq. 4.20	

<sup>a</sup>Valores determinados neste trabalho a partir dos resultados de pressões de vapor publicados pelos autores e considerando  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ} = -27 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; <sup>b</sup>valores seleccionados para a base de resultados; <sup>c</sup>valor calculado no presente trabalho considerando  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ} = -27 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  a partir dos resultados determinados por Millazo [21] e referidos por Kruif [22]; <sup>d</sup>Valor recomendado por Roux *et al.* [23], a partir de cinco resultados publicados na literatura não apresentados nesta tabela; <sup>e</sup>valor calculado no presente trabalho a partir de  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = (33.92 \pm 0.06) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , recomendado por Majer e Svoboda [24] e de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = (10.5 \pm 0.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  recomendado por Roux *et al.* [23].

As contribuições  $g_i$ ,  $h_i$  e  $h_i'$  que figuram, respetivamente, nas equações 4.20, 4.22 e 4.23, são apresentadas na tabela 4.4, enquanto os valores relativos aos efeitos orto –  $x_{(\text{Rj/Rk})}^{\text{G}}$ ,  $x_{(\text{Rj/Rk})}^{\text{H}}$ ,  $x_{(\text{Rj/Rk})}^{\text{H}'}$  – e para –  $y_{(\text{Rj/Rk})}^{\text{G}}$ ,  $y_{(\text{Rj/Rk})}^{\text{H}}$  e  $y_{(\text{Rj/Rk})}^{\text{H}'}$  – são apresentados, respetivamente, nas tabelas 4.5 e 4.6.

**Tabela 4.4.** Valores das contribuições de grupos substituintes relativas às equações 4.20, 4.22 e 4.23

Grupos	$g_i$ /kJ·mol <sup>-1</sup> (eq. 4.20)	(a)	(b)	$h_i$ /kJ·mol <sup>-1</sup> (eq. 4.22)	$h_i'$ /kJ·mol <sup>-1</sup> (eq. 4.23)	(a)	(b)
<i>Amidas</i>							
-CONH <sub>2</sub>	31.23 ± 0.60	13	13	50.1 ± 1.2	55.1 ± 1.0	13	13
-CONH(CH <sub>3</sub> )	30.7 ± 1.2	1	1	50.3 ± 2.6	53.7 ± 2.7	1	1
-CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	23.6 ± 1.2	1	1	38.3 ± 2.6	40.7 ± 2.7	1	1
<i>Aminas</i>							
-NH <sub>2</sub>	14.45 ± 0.32	31	35	22.76 ± 0.66	25.00 ± 0.62	30	33
-NH(CH <sub>3</sub> )	18.04 ± 0.86	2	2	28.7 ± 1.8	32.4 ± 1.9	2	2
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	15.86 ± 0.89	2	2	24.4 ± 1.8	27.4 ± 1.9	2	2
<i>Aldeído</i>							
-CHO	14.72 ± 0.88	2	2	23.8 ± 1.8	25.9 ± 1.9	2	2
<i>Alquilos</i>							
-CH <sub>3</sub>	3.17 ± 0.13	55	101	5.46 ± 0.27	6.10 ± 0.27	55	101
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5.16 ± 0.72	3	3	9.0 ± 1.5	7.5 ± 1.6	3	3
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	8.07 ± 1.2	1	1	15.1 ± 2.4	19.7 ± 2.6	1	1
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	10.9 ± 1.2	1	1	17.6 ± 2.4	21.7 ± 2.6	1	1
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6.98 ± 0.28	14	21	10.96 ± 0.59	11.70 ± 0.62	14	21
<i>Alcoxis</i>							
-OCH <sub>3</sub>	9.61 ± 0.24	30	40	17.07 ± 0.50	18.00 ± 0.52	29	39
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	13.63 ± 1.2	1	1	27.0 ± 2.5	29.4 ± 2.6	1	1
<i>Ácidos carboxílicos</i>							
-COOH	24.10 ± 0.48	82	82	40.36 ± 0.99	45.23 ± 0.63	82	82
-CH <sub>2</sub> COOH	27.76 ± 0.70	4	4	49.8 ± 1.5	52.9 ± 1.5	4	4
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	29.40 ± 0.73	4	4	55.4 ± 1.5	58.5 ± 1.6	4	4
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	32.3 ± 1.2	1	1	63.0 ± 2.6	65.7 ± 2.7	1	1
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	35.8 ± 1.2	1	1	69.2 ± 2.6	72.1 ± 2.7	1	1
<i>trans</i> -CH=CHCOOH	31.70 ± 0.71	8	8	55.6 ± 1.5	60.8 ± 1.3	8	8
<i>cis</i> -CH=CHCOOH	28.6 ± 1.2	1	1	52.9 ± 2.6	56.1 ± 2.7	1	1
-C≡CCOOH	30.8 ± 1.3	1	1	52.4 ± 2.7	57.7 ± 2.7	1	1
<i>Metil esters</i>							
-COCH <sub>3</sub>	13.68 ± 0.25	20	31	24.97 ± 0.53	26.57 ± 0.50	17	28
<i>Halogéneos</i>							
-F	-0.06 ± 0.16	17	27	0.37 ± 0.33	0.38 ± 0.36	16	26
-Cl	4.59 ± 0.16	35	66	7.15 ± 0.33	8.18 ± 0.31	35	66
-Br	7.21 ± 0.35	12	14	12.32 ± 0.73	13.89 ± 0.74	12	14
-I	10.69 ± 0.46	12	12	17.32 ± 0.96	19.54 ± 0.95	12	12
<i>Hidroxilo</i>							
-OH	13.25 ± 0.31	53	68	22.99 ± 0.64	24.92 ± 0.60	52	66
<i>Nitro</i>							
-NO <sub>2</sub>	13.78 ± 0.30	48	49	21.74 ± 0.61	23.64 ± 0.56	47	48
<i>Nitrilo</i>							
-C≡N	11.61 ± 0.54	7	7	16.3 ± 1.1	18.8 ± 1.1	7	7

(a) Número de compostos, com esse substituinte, incluídos nas correlações; (b) Número de substituintes incluídos nas correlações.

**Tabela 4.5.** Valores (em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) das contribuições das interações entre grupos substituintes em posição *orto*, relativas às equações 4.20, 4.22 e 4.23

Interação	$X^G_{(Rj/Rk)}$ (eq. 4.20)	(a)	(b)	$X^H_{(Rj/Rk)}$ (eq. 4.22)	$X^{H'}_{(Rj/Rk)}$ (eq. 4.23)	(a)	(b)
<b>Orto-1</b>	<b><math>-9.8 \pm 0.4</math></b>	11	11	<b><math>-16.9 \pm 0.9</math></b>	<b><math>-19.5 \pm 0.9</math></b>	11	11
-OH /-COOH		3	3			3	3
-OH /-NO <sub>2</sub>		2	2			2	2
-NH <sub>2</sub> /-COOH		5	5			5	5
-NH <sub>2</sub> /-CONH <sub>2</sub>		1	1			1	1
<b>Orto-2</b>	<b><math>-4.8 \pm 0.3</math></b>	10	12	<b><math>-8.5 \pm 0.7</math></b>	<b><math>-9.2 \pm 0.8</math></b>	10	13
-OH /-Cl		5	7			5	7
-OH /-OH		4	5			3	4
-CONH <sub>2</sub> /-F		1	1			1	1
-CONH <sub>2</sub> /-OCH <sub>3</sub>		1	1			1	1
<b>Orto-3</b>	<b><math>-3.3 \pm 0.3</math></b>	15	18	<b><math>-5.6 \pm 0.7</math></b>	<b><math>-5.9 \pm 0.7</math></b>	15	18
-NH <sub>2</sub> /-NH <sub>2</sub>		1	1			1	1
-NH <sub>2</sub> /-NO <sub>2</sub>		4	4			4	4
-OH /-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		7	10			7	10
-OCH <sub>3</sub> /-NO <sub>2</sub>		2	2			2	2
-OCH <sub>3</sub> /-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH		1	1			1	1
<b>Orto-4</b>	<b><math>-1.7 \pm 0.2</math></b>	46	61	<b><math>-2.6 \pm 0.4</math></b>	<b><math>-3.1 \pm 0.4</math></b>	48	64
-COOH /-CH <sub>3</sub>		17	21			17	21
-COOH /-OCH <sub>3</sub>		3	4			3	4
-CONH <sub>2</sub> /-CH <sub>3</sub>		1	1			1	1
-NH <sub>2</sub> /-Cl		5	6			5	6
-NH <sub>2</sub> /-OCH <sub>3</sub>		3	3			3	3
-COCH <sub>3</sub> /-COCH <sub>3</sub>		2	6			2	6
-OH /-F		1	2			1	2
-OH /-CH <sub>3</sub>		8	11			9	12
-NO <sub>2</sub> /-Cl		2	3			2	3
-OCH <sub>3</sub> / <i>trans</i> -CH=CHCOOH		4	4			4	4

(a) Número de compostos incluídos nas correlações; (b) Número de interações incluídas nas correlações

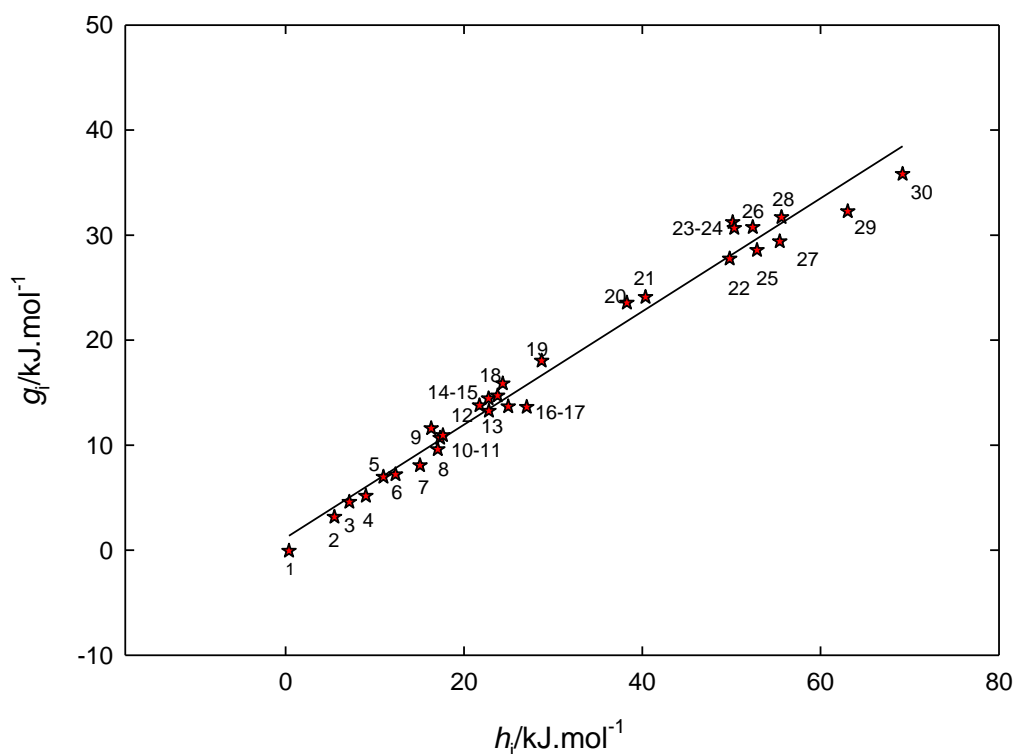
As regressões lineares múltiplas efetuadas revelaram que todas as interações relevantes que se estabelecem entre substituintes vizinhos (posição *orto*) apresentam contribuições com sinal negativo para as estimativas de  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  ou de  $\Delta_{cr}^g H_m^o$ , o que significa que induzem diminuição de intensidade das forças intermoleculares. Esta diminuição pode ficar a dever-se a impedimentos estéricos, que diminuam o potencial de ligação intermolecular de (pelo menos) um dos substituintes vizinhos. Outro fator inibidor deste potencial é provocado pelo desenvolvimento de forças atrativas entre alguns substituintes em posição *orto*, que têm especial intensidade quando se estabelecem entre eles ligações de hidrogénio intramoleculares. Embora fosse possível otimizar para a contribuição de cada par *orto* um valor específico, a ocorrência de alguns valores muito semelhantes permitiu que fossem agrupados nas quatro classes de valores (designadas por *orto*-1, *orto*-2, *orto*-3 e *orto*-4) que figuram na tabela 4.5. Por outro lado, os valores das contribuições relativas a interações entre alguns substituintes em posição *para*, revelaram-se todos positivos, indiciando a sua influência no reforço de intensidade das forças intermoleculares. Estas contribuições são bem incluídas num único grupo cujo valor se apresenta na tabela 4.6.

**Tabela 4.6.** Valores (em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) das contribuições das interações entre grupos substituintes em posição *para*, relativas às equações 4.20, 4.22 e 4.23

Effect	$y^G_{(Rj/Rk)}$ (eq. 4.20)	(a)	(b)	$y^H_{(Rj/Rk)}$ (eq. 4.22)	$y^{H^*}_{(Rj/Rk)}$ (eq. 4.23)	(a)	(b)
<b><i>Para</i></b>	<b><math>3.88 \pm 0.34</math></b>	18	18	<b><math>5.95 \pm 0.71</math></b>	<b><math>6.50 \pm 0.75</math></b>	18	18
-OH /-OH		6	6			6	6
-OH /-NO <sub>2</sub>		2	2			2	2
-OH /-COCH <sub>3</sub>		1	1			1	1
-OH /-COOH		1	1			1	1
-OH /-CHO		1	1			1	1
-NH <sub>2</sub> /-CONH <sub>2</sub>		1	1			1	1
-NH <sub>2</sub> /-COCH <sub>3</sub>		1	1			1	1
-NH <sub>2</sub> /-NO <sub>2</sub>		2	2			2	2
-OCH <sub>3</sub> / <i>trans</i> -CH=CHCOOH		3	3			3	3

(a) Número de compostos incluídos nas correlações; (b) Número de interações incluídas nas correlações

A figura 4.18 evidencia uma boa correlação entre as contribuições  $g_i$  e  $h_i$  ( $R^2 = 0.980$ ), definida pela equação 4.24, que permite estimar um dos parâmetros ( $g_i$  ou  $h_i$ ) a partir do conhecimento do outro.

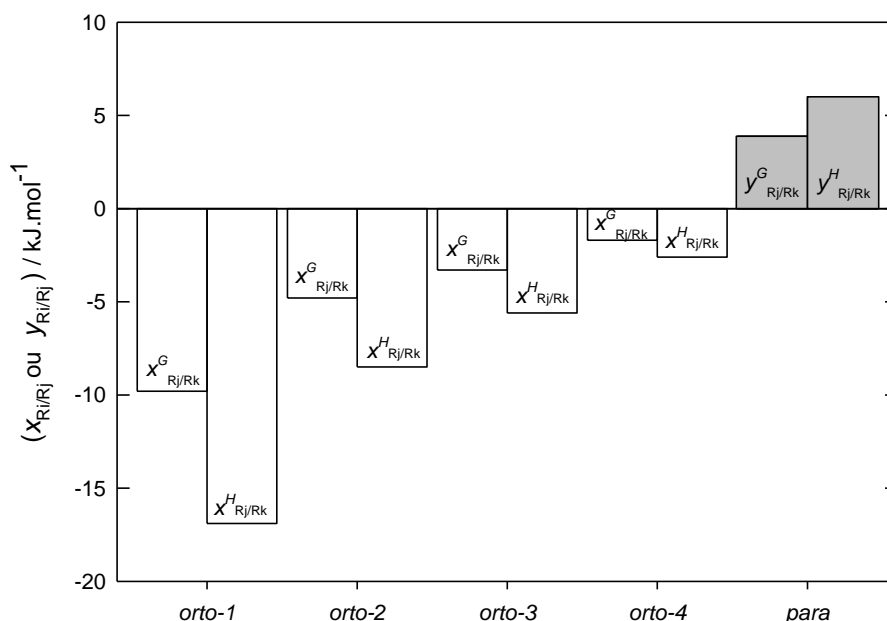


**Figura 4.18.** Correlação entre os valores das contribuições  $g_i$  e  $h_i$  dos diferentes substituintes no anel benzénico. 1, -F; 2, -CH<sub>3</sub>; 3, -Cl; 4, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; 5, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 6, -Br; 7, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; 8, -OCH<sub>3</sub>; 9, -I; 10, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>; 11, -CN; 12, -OH; 13, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; 14, -COCH<sub>3</sub>; 15, -NO<sub>2</sub>; 16, -NH<sub>2</sub>; 17, -CHO; 18, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 19, -NH(CH<sub>3</sub>); 20, -CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 21, -COOH; 22, -CH<sub>2</sub>COOH; 23, *cis*-CH=CHCOOH; 24, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH; 25, -CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 26, -C≡CCOOH; 27, -CONH<sub>2</sub>; 28, *trans*-CH=CHCOOH; 29, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOH; 30, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOH.

Constata-se também que o resultado da razão entre os valores das contribuições das interações *orto* ( $x^H/x^G$ ) e o resultado da razão entre os valores das contribuições das interações *para* ( $y^H/y^G$ ), representados graficamente na figura 4.19, é praticamente o mesmo (expressão 4.25). Assim, será possível estimar as contribuições das interações *orto*  $x^H$  ou  $x^G$ , a partir do conhecimento de uma delas, e de forma semelhante estimar também as das interações *para*  $y^H$  ou  $y^G$ .

$$\frac{x^H_{(R_j/R_k)}}{x^G_{(R_j/R_k)}} = \frac{y^H_{(R_j/R_k)}}{y^G_{(R_j/R_k)}} = (1.65 \pm 0.11) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4.25)$$

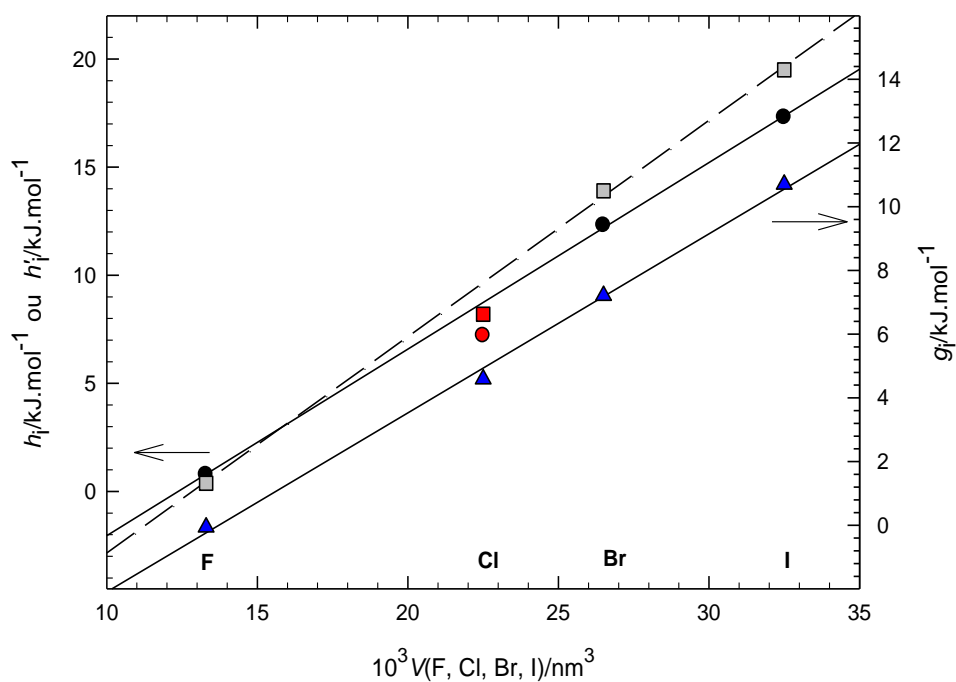




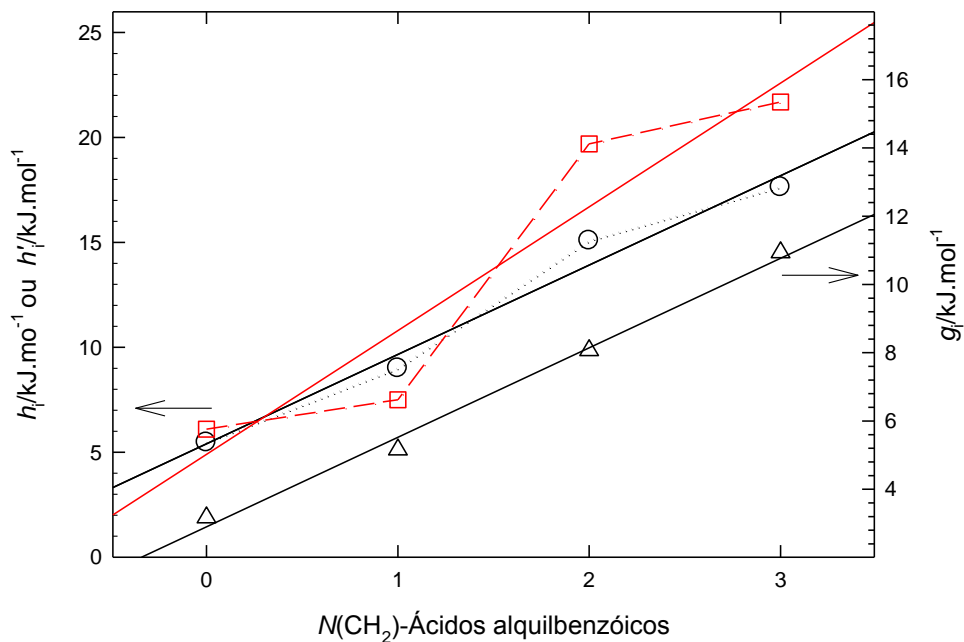
**Figura 4.19.** Correlação entre os valores das interações *orto* ( $x_{(R_j/R_k)}^G$  ou  $x_{(R_j/R_k)}^H$ ) e das interações *para* ( $y_{(R_j/R_k)}^G$  or  $y_{(R_j/R_k)}^H$ )

Na secção 4.2.1.1. foram apresentadas diversas correlações entre o volume do átomo de halógeno (F, Cl, Br, I) e os valores de  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  (298.15 K) e de  $\Delta_{cr}^g H_m^o$  (298.15 K) dos ácidos *p*-halobenzóicos, metil *p*-halobenzoatos e *p*-halofenóis. A influência do volume do átomo de halógeno na previsão daquelas propriedades termodinâmicas parece estar relacionada com as contribuições de  $g_i$ ,  $h_i$  e  $h_i'$ , como se pode verificar na figura 4.20. Conclui-se, portanto, que esta relação não se verifica apenas naqueles compostos (mono *p*-halogenados), mas estende-se a outros benzenos halogenados, independentemente do número e da posição dos substituintes no anel benzénico.

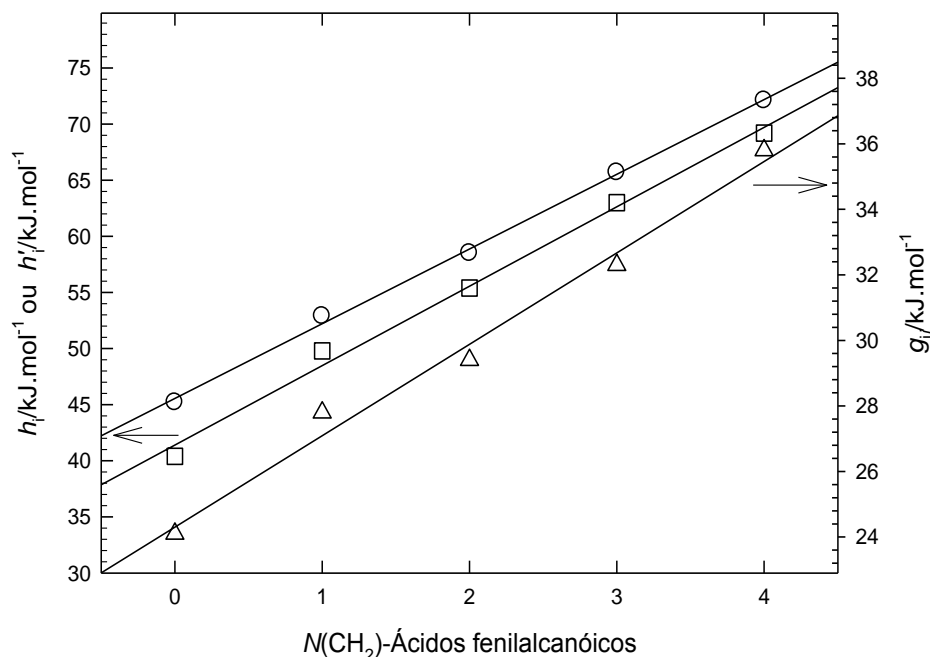
Para substituintes com grupos alquílicos em cadeia linear diferindo apenas no número de grupos metileno, verifica-se que os respetivos valores das contribuições  $g_i$ ,  $h_i$  e  $h_i'$  estão relacionados com esse número. No entanto, para a série de ácidos *p*-alquilbenzóicos considerados na tabela A3 (apêndice), os valores de  $h_i'$  parecem refletir um efeito par-ímpar (relativo ao número de grupos metileno) como se observa na figura 4.21. Este efeito é fortemente atenuado ou inexistente quando se consideram, respetivamente, os valores de  $h_i$  (eq. 4.22), ou de  $g_i$  (eq. 4.20), que incluem a contribuição da temperatura de fusão.



**Figura 4.20.** Correlação entre as contribuições  $h_i$  (●),  $h'_i$  (■) e  $g_i$  (▲) dos halogéneos substituintes e o volume do átomo de halogéneo em benzenos substituídos.



**Fig. 4.21.** Correlação entre as contribuições  $h_i$  (○),  $h'_i$  (□) e  $g_i$  (Δ) e o número de grupos metileno da cadeia linear,  $-(CH_2)_n.CH_3$ , dos ácidos 4- $n$ -alquilbenzóicos.



**Figura 4.22.** Correlação entre contribuições  $h_i$  ( $\circ$ ),  $h'_i$  ( $\square$ ) e  $g_i$  ( $\Delta$ ) e o número de grupos metileno da cadeia linear dos ácidos fenilalcanóicos,  $C_6H_5-(CH_2)_n.COOH$ .

Na figura 4.22 pode observar-se que nos resultados dos compostos incluídos na série dos ácidos fenilalcanóicos, em que a cadeia alquílica ligada ao benzeno termina num grupo funcional (COOH), não aparece qualquer efeito par-ímpar significativo, sendo o incremento médio em  $h_i$ , devido à introdução de um grupo metileno,  $(h_i/CH_2) = 7.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . O valor dos incrementos em  $g_i$ , devidos à introdução de um grupo metileno, nos compostos incluídos nas duas séries (ácidos *p*-alquilbenzóicos e ácidos fenilalcanóicos) é semelhante, sendo a sua média  $(g_i/CH_2) = 2.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

As equações 4.26 a 4.31 descrevem analiticamente as correlações apresentadas nas figuras 4.21 e 4.22.

▪ Ácidos *p*-alquilbenzóicos [ $COOH.C_6H_4.(CH_2)_n.CH_3$ ]:

$$g_i / \text{kJ.mol}^{-1} = (2.9 \pm 0.3) + (2.6 \pm 0.2)n_{CH_2} \quad (4.26)$$

$$h_i / \text{kJ.mol}^{-1} = (5.4 \pm 0.9) + (4.3 \pm 0.5)n_{CH_2} \quad (4.27)$$

$$h'_i / \text{kJ.mol}^{-1} = (4.9 \pm 2.8) + (5.9 \pm 1.5)n_{CH_2} \quad (\text{efeito par-ímpar}) \quad (4.28)$$

▪ Ácidos fenilalcanóicos  $[C_6H_5.(CH_2)_n.COOH]$ :

$$g_i / kJ \cdot mol^{-1} = (24.3 \pm 0.5) + (2.8 \pm 0.2)n_{CH_2} \quad (4.29)$$

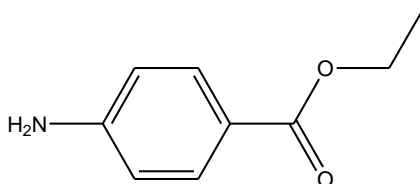
$$h_i / kJ \cdot mol^{-1} = (41.4 \pm 0.8) + (7.1 \pm 0.3)n_{CH_2} \quad (4.30)$$

$$h_i' / kJ \cdot mol^{-1} = (45.6 \pm 0.4) + (6.7 \pm 0.2)n_{CH_2} \quad (4.31)$$

#### 4.2.1.4. Explicitação dos cálculos subjacentes à estimativa de pressões de vapor e de entalpias de sublimação

A título de exemplo, apresentam-se a seguir os cálculos que levaram às estimativas de  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  (298.15 K) e  $\Delta_{cr}^g H_m^o$  (298.15 K) através das equações 4.19, 4.20 e 4.22, para a benzocaína e para os três isómeros do bromobenzonitrilo, compostos com resultados recentemente publicados na literatura [25,26] e que não foram incluídos na base de dados:

##### Benzocaína



Resultados experimentais ( $T = 298.15$  K) [25]:  $\Delta_{cr}^g H_m^o = 112.9 \pm 4.3$  kJ·mol<sup>-1</sup>;  
 $p = 0.0018$  Pa.

Resultados estimados ( $T = 298.15$  K):

Eq. 4.19:  $\Delta_{cr}^g G_m^o = (-35.5 + 0.057 \times 363 + 0.524 \times 112.9) = 44.35$  kJ·mol<sup>-1</sup>;  
( $p = 0.0017$  Pa)

Eq. 4.20:  $i = NH_2$ ,  $n_i = 1$ ,  $g_i = 14.4$  kJ·mol<sup>-1</sup> (tabela 4.4),  $i = CO_2.CH_2.CH_3$ ,  $n_i = 1$ ,  
 $g_i = (CO_2-CH_3 + CH_2) = (13.7 + 2.7)$  kJ·mol<sup>-1</sup> <sup>4</sup>;  $\gamma_{(NH_2/CO_2.CH_2.CH_3)}^G = 3.88$   
kJ·mol<sup>-1</sup> <sup>5</sup>;

<sup>4</sup>Valor calculado adicionando à contribuição do grupo  $CO_2.CH_3$  a contribuição estimada para o grupo  $CH_2$ , ( $g/CH_2$ ) = 2.7 kJ·mol<sup>-1</sup>

<sup>5</sup>Valor calculado assumindo que o efeito *para* entre os grupos  $NH_2$  e  $CO_2.CH_2.CH_3$  é igual ao verificado entre os grupos  $NH_2$  e  $CO_2-CH_3$  (tabela 4.6).

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}} = (-11.5 + 0.056 \times 363 + 1 \times 14.4 + 1 \times (13.7 + 2.7) + 3.88) = 43.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$(p = 0.0024 \text{ Pa}).$$

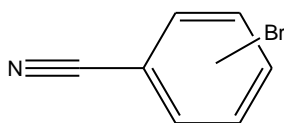
Eq. 4.22:  $i = \text{NH}_2$ ,  $n_i = 1$ ,  $h_i = 22.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (tabela 4.4),  $i = \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ ,  $n_i = 1$ ,

$$h_i = (\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3 + \text{CH}_2) = (24.97 + 7.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ }^6 \text{ (tabela 4.4); } y_{(\text{NH}_2/\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)}^H$$

$$= 5.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ }^7$$

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}} = (40.0 + 0.031 \times 363 + 1 \times 22.8 + 1 \times (24.97 + 7.1) + 5.95) = 112.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Bromobenzonitrilos



#### Resultados experimentais ( $T = 298.15 \text{ K}$ ) [26]

$$\text{Orto: } T_{\text{fus}} = 328 \text{ K}^8; \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}} = 81.8 \pm 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}} = 25.7 \pm 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$p = 3.14 \text{ Pa};$$

$$\text{Meta: } T_{\text{fus}} = 312 \text{ K}^8; \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}} = 77.9 \pm 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}} = 23.4 \pm 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$p = 7.95 \text{ Pa};$$

$$\text{Para: } T_{\text{fus}} = 385.5 \text{ K}^8; \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}} = 80.8 \pm 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}} = 28.5 \pm 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$p = 1.02 \text{ Pa};$$

#### Resultados estimados ( $T = 298.15 \text{ K}$ ):

##### **orto-Bromobenzonitrilo**

$$\text{Eq. 4.19: } \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}} = (-35.5 + 0.057 \times 328 + 0.524 \times 81.8) = 26.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; (p = 2.68 \text{ Pa})$$

$$\text{Eq. 4.20: } i = \text{CN}, n_i = 1, g_i = 11.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (tabela 4.4), } i = \text{Br}, n_i = 1, g_i = 7.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

<sup>6</sup>Valor calculado adicionando à contribuição do grupo  $\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  a contribuição estimada para o grupo  $\text{CH}_2$ , ( $h_i/\text{CH}_2$ ) =  $7.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

<sup>7</sup>Valor calculado assumindo que o efeito *para* entre os grupos  $\text{NH}_2$  e  $\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  é igual ao verificado entre os grupos  $\text{NH}_2$  e  $\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  (tabela 4.6).

<sup>8</sup>Valores retirados do catálogo Sigma-Aldrich

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ} = (-11.5 + 0.056 \times 328 + 1 \times 11.61 + 1 \times 7.21) = 25.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; (p = 3.14 \text{ Pa}).$$

Eq. 4.22:  $i = \text{CN}$ ,  $n_i = 1$ ,  $h_i = 16.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (tabela 4.4),  $i = \text{Br}$ ,  $n_i = 1$ ,  $h_i = 12.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} = (40.0 + 0.031 \times 328 + 1 \times 16.3 + 1 \times 12.32) = 78.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Substituindo nas equações anteriores os valores da temperatura de fusão (e também da entalpia de sublimação, na equação 4.19) dos outros dois isómeros, obtêm-se os seguintes resultados:

#### **meta-Bromobenzonitrilo**

Eq. 4.19:  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ} = 23.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; (p = 8.98 \text{ Pa})$

Eq. 4.20:  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ} = 24.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; (p = 4.52 \text{ Pa})$

Eq. 4.22:  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} = 78.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

#### **para-Bromobenzonitrilo**

Eq. 4.19:  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ} = 28.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; (p = 0.90 \text{ Pa})$

Eq. 4.20:  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ} = 28.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; (p = 0.86 \text{ Pa}).$

Eq. 4.22:  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} = 80.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Nota: a equação 4.23 conduz ao valor  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} = 80.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  para os três isómeros.

Na tabela 4.7 comparam-se os resultados experimentais de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$  (298.15 K) e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$  (298.15 K), a  $T = 298.15 \text{ K}$ , dos compostos derivados do benzeno estudados neste trabalho, com os valores estimados para essas propriedades a partir das equações 4.19, 4.20, 4.22 e 4.23, sendo que a maioria deles integra a base de resultados de cerca de 240 benzenos substituídos que gerou aquelas equações. O desvio padrão dos resultados estimados pelas equações 4.19 e 4.20 ( $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$ ) e pelas equações 4.22 e 4.23 ( $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ ) são, respetivamente,  $\sigma = 1.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\sigma = 0.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\sigma = 1.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\sigma = 1.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Tabela 4.7.** Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão ( $p^\circ = 0.1$  MPa) dos compostos derivados do benzeno estudados neste trabalho

Compostos	Experimental		Estimado			
	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$		
	kJ mol <sup>-1</sup>		kJ mol <sup>-1</sup>			
			eq. 4.19	eq. 4.20	eq. 4.22	eq. 4.23
Benzamidas						
Benzamida	42.1 ± 0.1	102.6 ± 0.1	41.1	42.2	102.5	102.4
<i>N</i> -metilbenzamida	38.5 ± 0.1	101.0 ± 0.6	37.2	38.7	101.1	101.0
<i>N,N</i> -dimetilbenzamida	29.7 ± 0.1	88.8 ± 0.3	28.7	29.8	88.1	88.0
<i>o</i> -Fluorobenzamida	35.6 ± 0.1	94.3 ± 0.1	36.1	36.7	94.0	93.5
<i>m</i> -Fluorobenzamida	42.4 ± 0.1	104.7 ± 0.1	42.3	42.2	102.9	102.8
<i>p</i> -Fluorobenzamida	43.2 ± 0.1	102.8 ± 0.1	42.8	43.7	103.8	102.8
<i>o</i> -Aminobenzamida	46.1 ± 0.1	106.8 ± 0.2	42.4	45.9	107.9	108.9
<i>m</i> -Aminobenzamida (crl)	57.5 ± 0.1	125.3 ± 0.2	52.2	55.9	124.9	
<i>m</i> -Aminobenzamida (crlI)	57.8 ± 0.1	128.6 ± 0.3				127.4
<i>p</i> -Aminobenzamida	64.1 ± 0.1	131.0 ± 0.4	59.2	63.7	133.0	133.9
<i>o</i> -Metilbenzamida	43.6± 0.1	106.1 ± 0.3	43.8	44.5	105.8	105.4
<i>m</i> -Metilbenzamida	43.4 ± 0.1	107.8 ± 0.3	41.9	43.4	106.9	108.5
<i>p</i> -Metilbenzamida	47.1 ± 0.1	109.6 ± 0.3	46.6	47.2	109.0	108.5
<i>o</i> -Metoxibenzamida	46.5 ± 0.1	111.3 ± 0.4	45.7	47.1	111.1	111.0
<i>m</i> -Metoxibenzamida	51.3 ± 0.1	119.8 ± 0.4	50.5	52.1	119.8	120.2
<i>p</i> -Metoxibenzamida	53.8 ± 0.1	119.3 ± 0.4	52.1	54.0	120.8	120.2
Metil <i>p</i> -halobenzoatos						
Metil <i>p</i> -fluorobenzoato	17.2 ± 0.1	72.6 ± 0.1	18.1	17.4	73.8	74.3
Metil <i>p</i> -clorobenzoato	24.1 ± 0.1	83.4 ± 0.2	26.2	24.4	81.9	82.1
Metil <i>p</i> -bromobenzoato	29.2 ± 0.1	89.4 ± 0.1	31.4	29.1	88.2	87.8
Metil <i>p</i> -iodobenzoato	35.2 ± 0.1	97.0 ± 0.4	37.4	34.5	94.3	93.4
Metil <i>o</i> -aminobenzoato <sup>a</sup>	26.6 ± 0.1	85.7 ± 0.1	26.2			
Metil <i>m</i> -aminobenzoato	34.5 ± 0.1	94.6 ± 0.1	32.6	34.8	97.8	98.8
Metil <i>p</i> -aminobenzoato	40.7 ± 0.1	103.4 ± 0.2	40.6	42.0	105.6	105.3
Metil <i>p</i> -metilbenzoato	22.1 ± 0.1	80.2 ± 0.1	23.9	22.4	79.9	80.0
Metil <i>p</i> -(metilamino) benzoato	41.2 ± 0.1	107.2 ± 0.4	41.5	40.7	105.0	106.3
Metil <i>p</i> -(dimetilamino) benzoato	38.9 ± 0.1	100.9 ± 0.2	38.5	38.8	100.9	101.3
Metil <i>p</i> -hidroxibenzoato	43.2 ± 0.1	108.3 ± 0.1	44.0	41.7	106.1	105.3
Metil <i>p</i> -metoxibenzoato	28.8 ± 0.1	87.9 ± 0.8	28.2	29.8	92.0	91.7
Metil <i>p</i> -cianobenzoato	31.3 ± 0.1	89.8 ± 0.7	31.0	32.9	91.8	92.7

**Tabela 4.7.** (continuação)

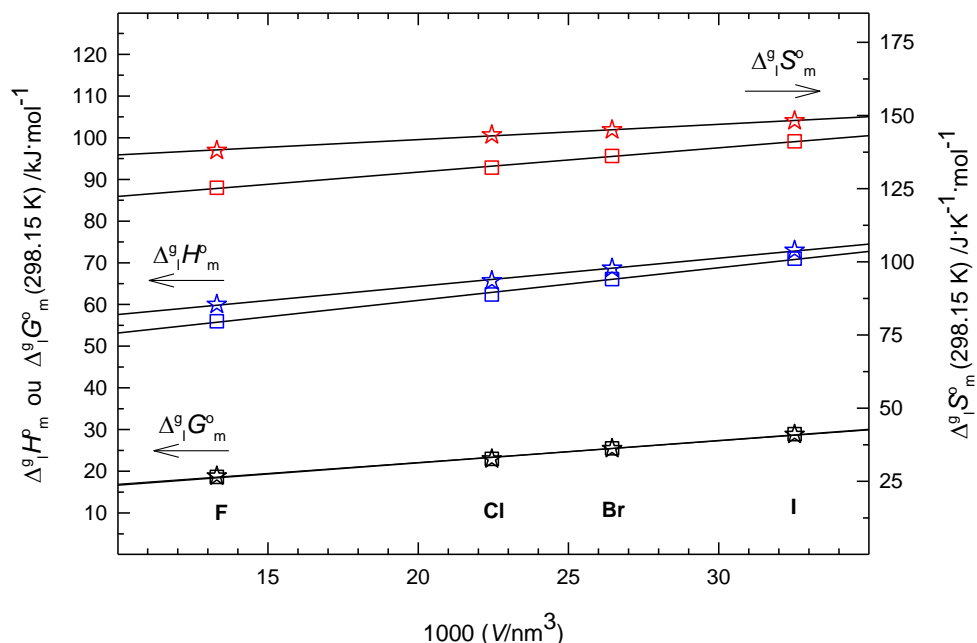
Compostos	Experimental		Calculado			
	$\Delta_{cr}^g G_m^o$	$\Delta_{cr}^g H_m^o$	$\Delta_{cr}^g G_m^o$	$\Delta_{cr}^g H_m^o$		
	kJ·mol <sup>-1</sup>		kJ·mol <sup>-1</sup>			
			eq. 4.19	eq. 4.20	eq. 4.22	eq. 4.23
<i>p</i> -Halofenóis						
<i>p</i> -Fluorofenol	19.9 ± 0.1	74.1 ± 0.1	21.6	19.7	73.1	72.6
<i>p</i> -Clorofenol	23.8 ± 0.1	78.9 ± 0.1	23.9	24.1	79.8	80.4
<i>p</i> -Bromofenol	27.4 ± 0.1	84.8 ± 0.1	28.1	27.8	85.5	86.1
<i>p</i> -Iodofenol	32.3 ± 0.1	90.2 ± 0.2	32.6	33.0	91.5	91.8
Ácidos aminometoxibenzóicos						
Ácido 2-amino-3-metoxibenzóico	50.5 ± 0.1	115.5 ± 0.8	50.3	50.0	114.4	113.7
Ácido 2-amino-5-metoxibenzóico	52.6 ± 0.1	119.3 ± 0.8	51.2	50.7	116.4	116.8
Ácido 3-amino-4-metoxibenzóico	61.3 ± 0.1	130.7 ± 0.8	60.2	61.8	132.4	132.2
Ácido 3-amino-5-metoxibenzóico	62.9 ± 0.1	136.1 ± 1.0	61.9	62.2	134.4	135.3
Ácido 4-amino-3-metoxibenzóico	60.5 ± 0.1	132.0 ± 1.2	60.0	60.9	131.9	132.2
Ácidos aminonitrobenzóicos <sup>b</sup>						
Ácido 2-amino-5-nitrobenzóico <sup>c</sup>	61.3	130.0				128.2
Ácido 3-amino-5-nitrobenzóico	69.0	136.2	63.9	68.4	140.1	141.2
Ácido 4-amino-3-nitrobenzóico <sup>c</sup>	73.2	141.0				141.8

<sup>a</sup>O valor de  $\Delta_{cr}^g H_m^o$  (298.15 K) foi calculado a partir do valor de  $\Delta_{cr}^g H_m^o$  ( $T_{fus} = 294.10$  K), determinado através dos valores de  $\Delta_{cr}^l H_m^o$  ( $T_{fus} = 294.10$  K) e de  $\Delta_f^l H_m^o$  ( $T_{fus} = 294.10$  K), corrigido para a temperatura de 298.15 K, utilizando  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$  (298.15 K) =  $-(28.0 \pm 5.9)$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>. O valor de  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  (298.15 K) foi calculado inserindo na equação de Clarke-Glew os valores de  $\Delta_{cr}^g H_m^o$  (298.15 K),  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$  (298.15 K) e os valores de pressão e temperatura no ponto triplo. O valor de  $\Delta_{cr}^g S_m^o$  foi calculado através da equação 3.17; <sup>b</sup>resultados experimentais não incluídos na base de dados; <sup>c</sup>decomposição.

#### 4.2.2. Propriedades termodinâmicas de vaporização e fusão

Analogamente ao que se verifica para os valores das propriedades termodinâmicas de sublimação, os valores relativos às propriedades termodinâmicas de vaporização de *p*-halobenzenos substituídos, apresentados na tabela 4.2, também aumentam de forma regular com o volume do halogéneo, como se pode observar na figura 4.23, de acordo com as equações 4.32 a 4.37.





**Figura 4.23.** Representação gráfica de  $\Delta_l^g H_m^\circ$ ,  $\Delta_l^g G_m^\circ$  e  $\Delta_l^g S_m^\circ$ , à temperatura de 298.15 K, em função do volume do átomo de halógeno substituinte para *p*-halofenóis (☆) e metil *p*-halobenzoatos (□).

#### ▪ Metil *p*-halobenzoatos

$$\Delta_l^g H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 45.3 + 783 (V/\text{nm}^3) \quad (R^2 = 0.997) \quad (4.32)$$

$$\Delta_l^g G_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 11.3 + 535 (V/\text{nm}^3) \quad (R^2 = 0.996) \quad (4.33)$$

$$\Delta_l^g S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 114.0 + 831 (V/\text{nm}^3) \quad (R^2 = 0.998) \quad (4.34)$$

#### ▪ *p*-Halofenóis

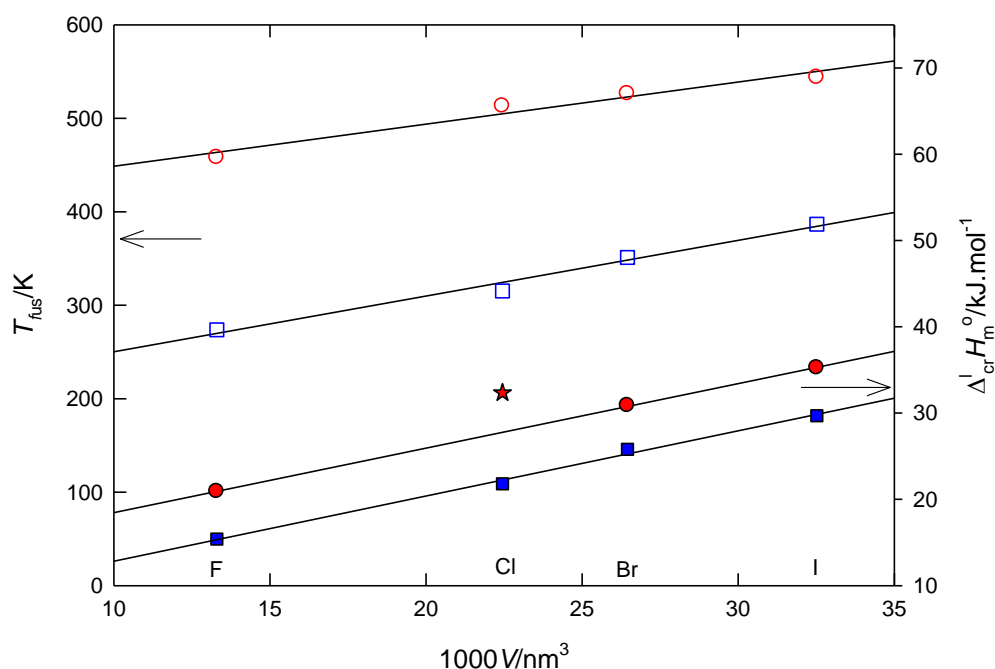
$$\Delta_l^g H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 50.8 + 677 (V/\text{nm}^3) \quad (R^2 = 0.998) \quad (4.35)$$

$$\Delta_l^g G_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 11.7 + 520 (V/\text{nm}^3) \quad (R^2 = 0.995) \quad (4.36)$$

$$\Delta_l^g S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 131.2 + 524 (V/\text{nm}^3) \quad (R^2 = 0.997) \quad (4.37)$$

A figura 4.23 evidencia, ainda, a proximidade entre os valores da energia de Gibbs de vaporização padrão e, conseqüentemente, das pressões de vapor dos líquidos a  $T = 298.15$  K, dos compostos, com o mesmo substituinte, que integram as duas séries, resultando esta proximidade de compensações entre contribuições entrópicas e entálpicas.

A figura 4.24 e as equações 4.38 a 4.41 revelam que a dependência entre propriedades termodinâmicas e o volume do átomo de halogéneo substituinte se estende, também, à temperatura e à entalpia de fusão dos ácidos *p*-halobenzóicos e metil benzoatos correspondentes, com exceção da entalpia de fusão do ácido *p*-clorobenzóico. No entanto, as propriedades termodinâmicas de fusão dos *p*-halofenóis (não representadas na figura) não se correlacionam bem com o referido volume.



**Figura 4.24.** Representação gráfica da  $T_{\text{fus}}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^I H_m^o$  em função do volume do átomo de halogéneo substituinte para ácidos *p*-halobenzóicos (○) e metil *p*-halobenzoatos (□). ★, valor de  $\Delta_{\text{cr}}^I H_m^o$  do ácido *p*-clorobenzóico.

#### ▪ Ácidos *p*-halobenzóicos

$$T_{\text{fus}}/\text{K} = 403.6 + 451 (V/\text{nm}^3) \quad (R^2 = 0.965) \quad (4.38)$$

$$\Delta_{\text{cr}}^I H_m^o/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 10.98 + 748 (V/\text{nm}^3) \quad (R^2 = 0.9998) \quad (4.39)$$

#### ▪ Metil *p*-halobenzoatos

$$T_{\text{fus}}/\text{K} = 190.6 + 596 (V/\text{nm}^3) \quad (R^2 = 0.984) \quad (4.40)$$

$$\Delta_{\text{cr}}^I H_m^o/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 5.29 + 755 (V/\text{nm}^3) \quad (R^2 = 0.995) \quad (4.41)$$

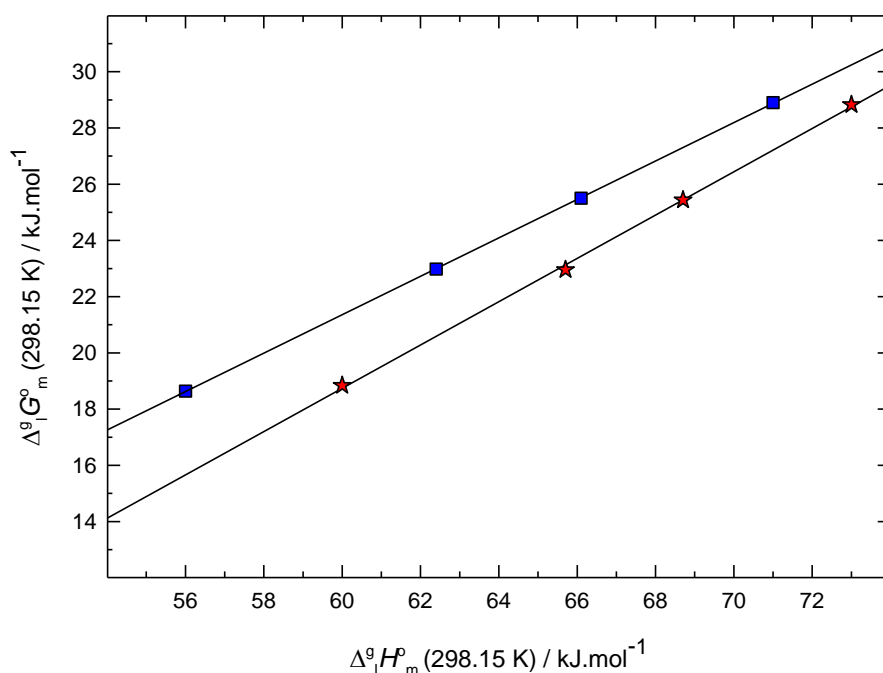
As equações 4.42 e 4.43 descrevem a excelente correlação existente entre a entalpia e a energia de Gibbs de vaporização padrão, a  $T = 298.15$  K, dos *p*-halofenóis e dos metil *p*-halobenzoatos, respetivamente, as quais podem ser observadas na figura 4.25.

#### ▪ *p*-Halofenóis

$$\Delta_l^{\circ} G_m^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -27.5 + 0.770 (\Delta_l^{\circ} H_m^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (R^2 = 0.999) \quad (4.42)$$

#### ▪ Metil *p*-halobenzoatos

$$\Delta_l^{\circ} G_m^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -19.7 + 0.684 (\Delta_l^{\circ} H_m^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (R^2 = 0.999) \quad (4.43)$$



**Figura 4.25.** Variação de  $\Delta_l^{\circ} G_m^{\circ} (298.15 \text{ K})$  em função de  $\Delta_l^{\circ} H_m^{\circ} (298.15 \text{ K})$  de *p*-halofenóis (★) e metil *p*-halobenzoatos (■).

A correlação 4.20 apresentada e discutida na secção 4.2.1.3. tem evidente interesse prático para a estimativa de pressões de vapor de sublimação de benzenos substituídos. No entanto, o significado físico do papel da temperatura de fusão nessa correlação não foi, até aqui, explicado. Procura-se a seguir decodificar este papel.

A energia de Gibbs de sublimação padrão pode ser decomposta nas suas componentes relativas à fusão e à vaporização, de acordo com a equação 4.44

$$\Delta_{cr}^g G_m^o = \Delta_l^g G_m^o + \Delta_{cr}^l G_m^o \quad (4.44)$$

Admitiu-se, como hipótese, existir uma boa correlação entre  $\Delta_{cr}^l G_m^o$  (298.15 K) e a temperatura de fusão e que o valor de  $\Delta_l^g G_m^o$  (298.15 K) poderia ser estimado a partir do valor da soma das três últimas parcelas da equação 4.20, que representaria a contribuição dos substituintes (e dos efeitos *orto* ou *para* entre eles) para o valor de  $\Delta_l^g G_m^o$  (298.15 K) do benzeno substituído, de acordo com a equação 4.45 (valores em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):

$$\begin{aligned} \Delta_l^g G_m^o (298.15 \text{ K}) &= \Delta_l^g G_m^o (\text{benzeno}, 298.15 \text{ K}) \\ &+ \sum n_i \cdot g_i + \sum n_x \cdot x_{(R_j/R_k)}^G + \sum n_y \cdot y_{(R_j/R_k)}^G \end{aligned} \quad (4.45)$$

Como  $\Delta_l^g G_m^o (\text{benzeno}, 298.15 \text{ K}) = 5.12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (valor calculado a partir da pressão de vapor a 298.15 K [27]), a equação 4.20 pode ser substituída pela equação 4.46,

$$\begin{aligned} \Delta_{cr}^g G_m^o (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} &= -11.51 + 0.0557 (T_{fus}/\text{K}) + \\ &\Delta_l^g G_m^o (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 5.12 \end{aligned} \quad (4.46)$$

ou, rearranjando,

$$\begin{aligned} \Delta_{cr}^g G_m^o (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} &= -16.63 + 0.0557 (T_{fus}/\text{K}) \\ &+ \Delta_l^g G_m^o (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (4.47)$$

e, portanto, a energia de Gibbs de fusão à temperatura de 298.15 K, de benzenos substituídos, poderia ser estimada pela equação 4.48.

$$\Delta_{cr}^l G_m^o (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -16.63 + 0.0557 (T_{fus}/\text{K}). \quad (4.48)$$

Atendendo a que

$$(\partial G/\partial T)_p = -S \quad (4.49)$$

decorre que

$$[\partial(\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} G_{\text{m}}^{\circ})/\partial T]_p = -\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ} \quad (4.50)$$

e, portanto,

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} G_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}}) - \Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} G_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = - \int_{298.15 \text{ K}}^{T_{\text{fus}}} \Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ} dT \quad (4.51)$$

Admitindo, como aproximação, que os valores de entropia de fusão padrão de benzenos substituídos, a qualquer temperatura entre a temperatura de fusão e 298.15 K, podem ser aproximados por um valor médio igual para todos,  $\langle \Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ} \rangle$ , o segundo membro da equação 4.51 é facilmente integrável, obtendo-se a equação 4.52

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} G_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}}) - \Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} G_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = - \langle \Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ} \rangle (T_{\text{fus}} - 298.15 \text{ K}) \quad (4.52)$$

e, atendendo a que  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} G_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}}) = 0$ , obtém-se

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} G_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = T_{\text{fus}} \langle \Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ} \rangle - 298.15 \langle \Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ} \rangle \quad (4.53)$$

Comparando a eq. 4.53 com a equação 4.48, conclui-se que  $\langle \Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ} \rangle = 0.0557 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Curiosamente, este valor é idêntico à média entre os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})$ , determinados calorimetricamente e os valores calculados a partir destes para  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})$ ,  $\langle \Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ} \rangle = (0.057 \pm 0.013) \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para os compostos incluídos na tabela 4.8. Estes valores estão também em excelente acordo com o valor  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}}) = 0.0565 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  proposto por Walden para moléculas não esféricas rígidas [28]. Na tabela 4.9 pode observar-se também a excelente concordância entre os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} G_{\text{m}}^{\circ}$  calculados a partir dos resultados calorimétricos e os calculados, indiretamente, a partir dos resultados experimentais de pressões de vapor das fases líquida e cristalina.

**Tabela 4.8.** Valores calorimétricos de propriedades termodinâmicas de fusão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) de compostos derivados do benzeno estudados no presente trabalho, à temperatura de fusão e à temperatura  $\theta = 298.15 \text{ K}$

	$T_{\text{fus}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^{a,b}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^{a,b}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} G_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^{a,b}$
	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Benzamida	$401.3 \pm 0.2$	$23.2 \pm 0.1$	$57.7 \pm 0.3$	$15.7 \pm 0.1$	$36.2 \pm 0.3$	$4.9 \pm 0.1$
<i>N</i> -Metilbenzamida	$347.41 \pm 0.04$	$18.6 \pm 0.2$	$53.6 \pm 0.6$	$15.0 \pm 0.2$	$42.7 \pm 0.6$	$2.3 \pm 0.3$
<i>N,N</i> -Dimetilbenzamida	$316.9 \pm 0.1$	$21.2 \pm 0.1$	$66.9 \pm 0.3$	$19.7 \pm 0.1$	$61.9 \pm 0.3$	$1.2 \pm 0.1$
<i>o</i> -Fluorobenzamida	$388.5 \pm 0.2$	$23.8 \pm 0.4$	$61.3 \pm 1.0$	$20.0 \pm 0.4$	$50.0 \pm 1.0$	$5.0 \pm 0.5$
<i>m</i> -Fluorobenzamida	$401.58 \pm 0.01$	$24.6 \pm 0.2$	$61.3 \pm 0.5$	$20.2 \pm 0.2$	$48.6 \pm 0.5$	$5.7 \pm 0.2$
<i>p</i> -Fluorobenzamida	$429.2 \pm 0.1$	$24.9 \pm 0.1$	$58.0 \pm 0.2$	$19.4 \pm 0.1$	$42.7 \pm 0.2$	$6.7 \pm 0.1$
Metil <i>p</i> -clorobenzoato	$315.1 \pm 0.1$	$21.3 \pm 0.3$	$67.6 \pm 1.0$	$20.6 \pm 0.3$	$65.3 \pm 1.0$	$1.1 \pm 0.4$
Metil <i>p</i> -bromobenzoato	$351.2 \pm 0.1$	$25.8 \pm 0.3$	$73.5 \pm 0.9$	$23.0 \pm 0.3$	$64.9 \pm 0.9$	$3.7 \pm 0.4$
Metil <i>p</i> -iodobenzoato	$386.7 \pm 0.1$	$29.7 \pm 0.2$	$76.8 \pm 0.5$	$25.3 \pm 0.2$	$63.9 \pm 0.5$	$6.2 \pm 0.2$
Metil <i>m</i> -aminobenzoato	$325.3 \pm 0.1$	$17.8 \pm 0.1$	$54.7 \pm 0.3$	$16.9 \pm 0.1$	$52.0 \pm 0.3$	$1.4 \pm 0.1$
Metil <i>p</i> -aminobenzoato	$384.2 \pm 0.2$	$24.9 \pm 0.3$	$64.8 \pm 0.8$	$18.8 \pm 0.3$	$46.8 \pm 0.8$	$4.8 \pm 0.4$
Metil <i>p</i> -metilbenzoato	$305.1 \pm 0.2$	$20.2 \pm 0.4$	$66.2 \pm 1.3$	$19.9 \pm 0.4$	$65.3 \pm 1.3$	$0.4 \pm 0.6$
Metil <i>p</i> -(metilamino) benzoato	$366.0 \pm 0.2$	$27.5 \pm 0.2$	$75.1 \pm 0.6$	$22.9 \pm 0.2$	$61.4 \pm 0.6$	$4.6 \pm 0.3$
Metil <i>p</i> -(dimetilamino) benzoato	$371.3 \pm 0.1$	$23.4 \pm 0.1$	$63.0 \pm 0.3$	$19.4 \pm 0.1$	$50.8 \pm 0.3$	$4.2 \pm 0.1$
Metil <i>p</i> -hidroxibenzoato	$399.0 \pm 0.1$	$26.4 \pm 0.2$	$66.2 \pm 0.5$	$21.0 \pm 0.2$	$50.5 \pm 0.5$	$5.9 \pm 0.2$
Metil <i>p</i> -metoxibenzoato	$320.6 \pm 0.2$	$18.8 \pm 0.2$	$58.6 \pm 0.6$	$18.1 \pm 0.2$	$56.5 \pm 0.6$	$1.3 \pm 0.3$
Metil <i>p</i> -cianobenzoato	$338.2 \pm 0.8$	$21.8 \pm 0.3$	$64.5 \pm 0.9$	$21.2 \pm 0.3$	$62.6 \pm 0.9$	$2.6 \pm 0.4$
<i>p</i> -Fluorofenol	$320.4 \pm 0.1$	$14.5 \pm 0.2$	$45.3 \pm 0.6$	$13.5 \pm 0.2$	$42.2 \pm 0.6$	$1.0 \pm 0.3$
<i>p</i> -Clorofenol	$317.0 \pm 0.2$	$14.0 \pm 0.2$	$44.2 \pm 0.6$	$13.0 \pm 0.2$	$40.9 \pm 0.6$	$0.8 \pm 0.3$
<i>p</i> -Bromofenol	$337.8 \pm 0.2$	$16.9 \pm 0.2$	$50.0 \pm 0.6$	$14.4 \pm 0.2$	$42.1 \pm 0.6$	$1.8 \pm 0.3$
<i>p</i> -Iodofenol	$365.8 \pm 0.1$	$20.9 \pm 0.2$	$57.1 \pm 0.5$	$16.9 \pm 0.2$	$45.1 \pm 0.6$	$3.5 \pm 0.3$
<b>Valor médio<sup>9</sup></b>			$61.3 \pm 8.8$		$52.0 \pm 9.5$	

<sup>a</sup>Valores calculados utilizando o valor de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} C_{p,m}^{\text{o}}$  determinado a partir dos valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}$  e  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}$  apresentados nas tabelas de resultados experimentais apresentadas no capítulo 3; <sup>b</sup>Incerteza admitida igual à dos valores experimentais à temperatura de fusão.

<sup>9</sup>A média entre estes dois valores é  $\langle \Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}} \rangle = (0.057 \pm 0.013) \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Das equações 4.44 (termodinamicamente exata) e 4.48 (deduzida a partir da correlação empírica expressa pela equação 4.20), deduz-se que

$$\Delta_{cr}^g G_m^o(298.15 \text{ K}) - \Delta_l^g G_m^o(298.15 \text{ K}) = -16.63 + 0.0557 (T_{fus}/K) \quad (4.54)$$

e, portanto, será

$$[\ln p(l, 298.15 \text{ K}) / \ln p(cr, 298.15 \text{ K})] = -[16.63 + 0.0557 (T_{fus}/K)] / 298.15 R^{10} \quad (4.55)$$

logo vem,

$$p(l, 298.15 \text{ K}) / p(cr, 298.15 \text{ K}) = \exp[0.0225(T_{fus}/K) - 6.708] \quad (4.56)$$

As pressões de vapor do sólido e do líquido, à temperatura de 298.15 K, serão obviamente iguais se a temperatura do ponto triplo do composto for 298.15 K. É interessante constatar que um valor idêntico a este é obtido para a temperatura de fusão a partir da equação 4.56:

$$p(l, 298.15 \text{ K}) = p(cr, 298.15 \text{ K}) \Rightarrow 0.0225(T_{fus}/K) = 6.708 \Rightarrow T_{fus} = 298.13 \text{ K}$$

A excelente concordância entre este valor e a condição termodinâmica para a igualdade de pressões de vapor de ambas as fases condensadas, à temperatura de 298.15 K, confere fiabilidade à equação 4.56, bem como às equações empíricas que permitiram a sua dedução.

---

<sup>10</sup>Note-se que esta equação poderia também ser deduzida a partir da equação,

$$\ln p(cr, T) - \ln p(l, T) = - \frac{\Delta_{cr}^l H_m^o}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fus}} \right),$$

facilmente derivada a partir da aplicação da equação de Clausius-Clapeyron às pressões de vapor do sólido e às pressões de vapor do líquido, considerando as seguintes aproximações:  $T$  é uma temperatura próxima da temperatura do ponto triplo, suposto igual a  $T_{fus}$ , e a variação da entalpia de fusão com a temperatura é considerada desprezável. Inserindo na equação o valor  $T = 298.15 \text{ K}$  e considerando o valor médio estimado para a entropia de fusão de benzenos substituídos,  $\langle \Delta_{cr}^l S_m^o \rangle = 0.0557 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , obtém-se a equação 4.55.

**Tabela 4.9.** Valores experimentais e estimados de propriedades termodinâmicas de sublimação, vaporização e fusão dos compostos derivados do benzeno estudados no presente trabalho

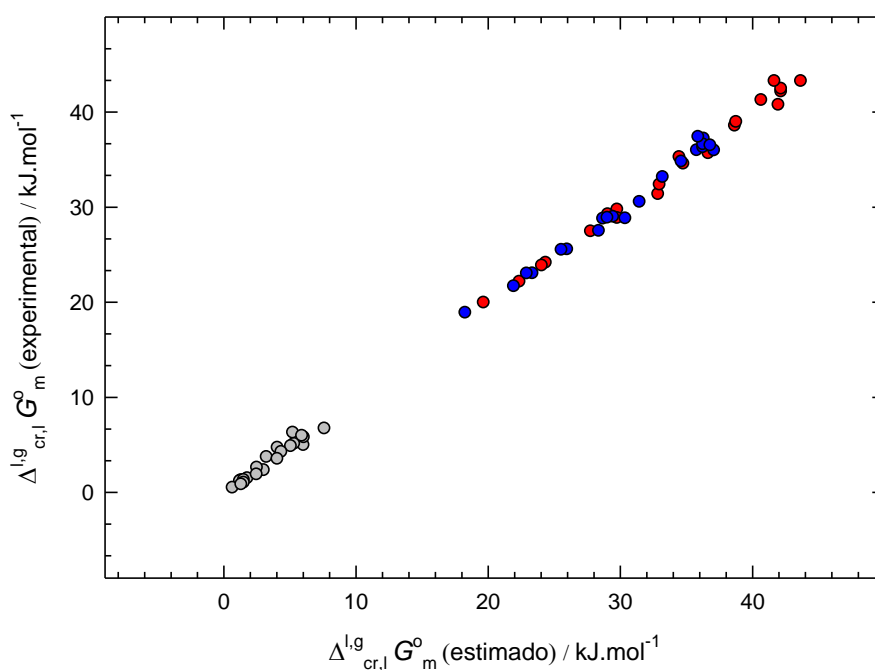
	$\Delta_{cr}^l G_m^o$			$\Delta_l^g G_m^o$		$\Delta_{cr}^g G_m^o$	
				kJ mol <sup>-1</sup>			
	Exp <sup>a</sup>	Exp <sup>b</sup>	Est <sup>c</sup>	Exp <sup>d</sup>	Est <sup>e</sup>	Exp <sup>d</sup>	Est <sup>f</sup>
Benzamida	4.92 ± 0.17	4.9 ± 0.1	6.1	37.16 ± 0.17	36.4	42.1 ± 0.1	42.2
<i>N</i> -Metilbenzamida	2.60 ± 0.04	2.3 ± 0.3	3.0	35.92 ± 0.04	35.8	38.5 ± 0.1	38.7
<i>N,N</i> -Dimetilbenzamida	1.01 ± 0.01	1.2 ± 0.1	1.4	28.73 ± 0.01	28.7	29.7 ± 0.1	29.8
<i>o</i> -Fluorobenzamida	5.14 ± 0.01	5.0 ± 0.5	5.4	30.49 ± 0.01	31.5	35.6 ± 0.1	36.7
<i>m</i> -Fluorobenzamida	6.17 ± 0.04	5.7 ± 0.2	6.1	36.24 ± 0.04	36.3	42.4 ± 0.1	42.2
<i>p</i> -Fluorobenzamida	6.66 ± 0.03	6.7 ± 0.1	7.6	36.55 ± 0.03	36.3	43.2 ± 0.1	43.7
Metil <i>p</i> -clorobenzoato	1.10 ± 0.03	1.1 ± 0.4	1.2	22.98 ± 0.01	23.4	24.1 ± 0.1	24.4
Metil <i>p</i> -bromobenzoato	3.72 ± 0.04	3.7 ± 0.4	3.3	25.50 ± 0.04	26.0	29.2 ± 0.1	29.1
Metil <i>p</i> -iodobenzoato	6.31 ± 0.04	6.2 ± 0.2	5.3	28.93 ± 0.02	29.5	35.2 ± 0.1	34.5
Metil <i>m</i> -aminobenzoato	1.37 ± 0.01	1.4 ± 0.1	1.8	33.10 ± 0.01	33.2	34.5 ± 0.1	34.8
Metil <i>p</i> -aminobenzoato	4.81 ± 0.02	4.8 ± 0.4	5.1	35.91 ± 0.01	37.1	40.7 ± 0.1	42.0
Metil <i>p</i> -metilbenzoato	0.52 ± 0.01	0.4 ± 0.6	0.7	21.62 ± 0.01	22.0	22.1 ± 0.1	22.4
Metil <i>p</i> -(metilamino) benzoato	4.74 ± 0.04	4.6 ± 0.3	4.1	36.44 ± 0.01	36.8	41.2 ± 0.1	40.7
Metil <i>p</i> -(dimetilamino) benzoato	4.14 ± 0.03	4.2 ± 0.1	4.4	34.73 ± 0.01	34.7	38.9 ± 0.1	38.8
Metil <i>p</i> -hidroxibenzoato	5.91 ± 0.17	5.9 ± 0.2	5.9	37.33 ± 0.17	35.9	43.2 ± 0.1	41.7
Metil <i>p</i> -metoxibenzoato	1.33 ± 0.02	1.3 ± 0.3	1.6	27.45 ± 0.01	28.4	28.8 ± 0.1	29.8
Metil <i>p</i> -cianobenzoato	2.53 ± 0.04	2.6 ± 0.4	2.5	28.76 ± 0.04	30.4	31.3 ± 0.1	32.9
<i>p</i> -Fluorofenol	1.01 ± 0.01	1.0 ± 0.3	1.5	18.84 ± 0.01	18.3	19.9 ± 0.1	19.7
<i>p</i> -Clorofenol	0.80 ± 0.01	0.8 ± 0.3	1.4	22.96 ± 0.01	23.0	23.8 ± 0.1	24.1
<i>p</i> -Bromofenol	1.90 ± 0.01	1.8 ± 0.3	2.5	25.44 ± 0.01	25.6	27.4 ± 0.1	27.8
<i>p</i> -Iodofenol	3.49 ± 0.03	3.5 ± 0.3	4.1	28.83 ± 0.03	29.1	32.3 ± 0.1	33.0

<sup>a</sup>Valores calculados indiretamente a partir dos valores experimentais de  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  e  $\Delta_l^g G_m^o$ , a  $T = 298.15$  K, apresentados no capítulo 3; <sup>b</sup>Valores calculados a partir de valores calorimétricos; <sup>c</sup>Valores estimados a partir da equação 4.48; <sup>d</sup>Valores experimentais apresentadas no capítulo 3; <sup>e</sup>Valores estimados a partir da equação 4.45; <sup>f</sup>Valores estimados a partir da equação 4.20.

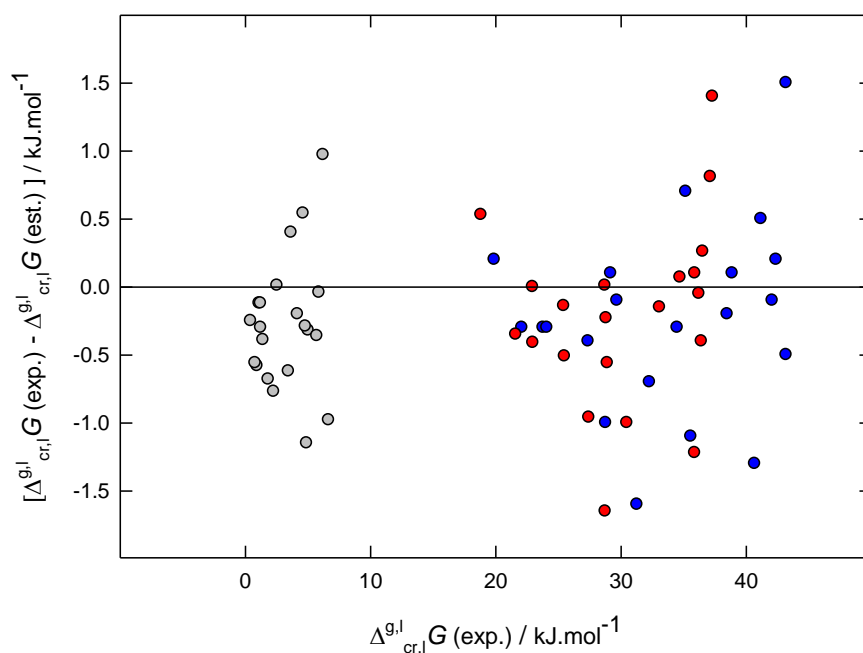


### 4.2.3. Conclusões

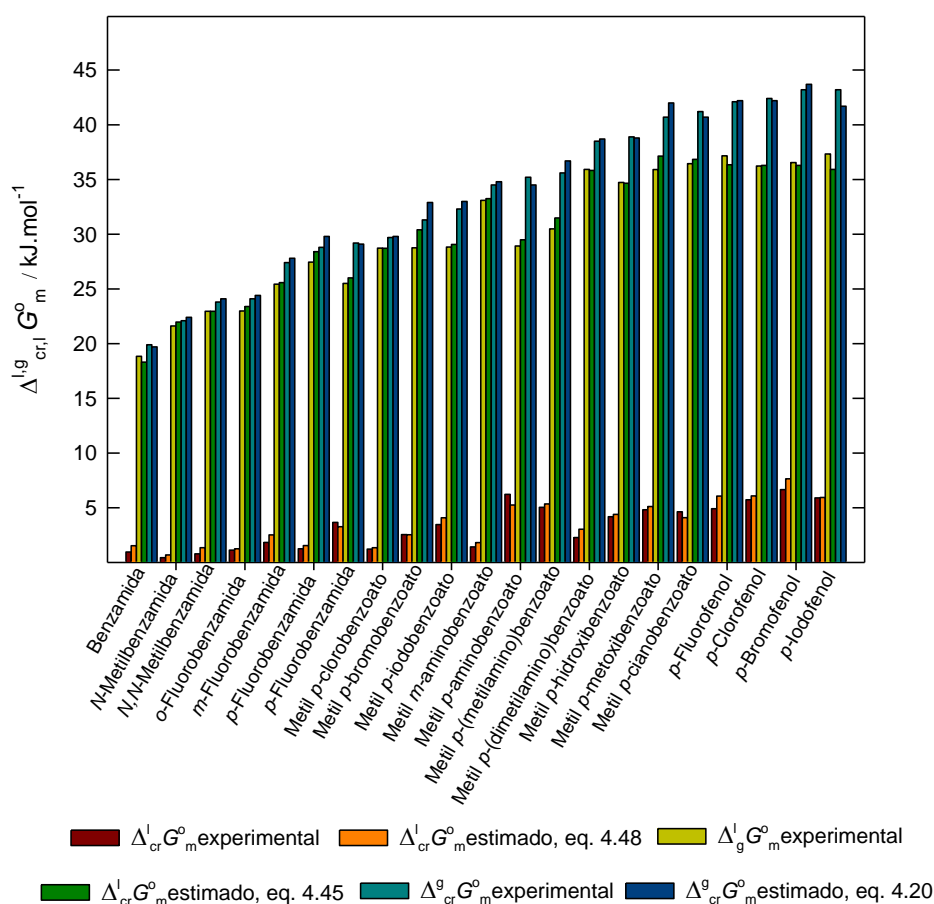
A tabela 4.9 e as figuras 4.26 a 4.28 permitem constatar a excelente concordância entre os valores experimentais das três propriedades termodinâmicas ( $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$ ,  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$  e  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{l}}G_{\text{m}}^{\circ}$ ) e os respectivos valores estimados, para os benzenos substituídos de que foram medidas experimentalmente, neste trabalho, as pressões de vapor de ambas as fases condensadas. Conclui-se, portanto, que a equação 4.20, apresentada na secção 4.2.1.3, além de permitir a estimativa de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$ , como aí se referiu, pode conduzir também à estimativa de  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$  (298.15 K), através da equação 4.45, e de  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{l}}G_{\text{m}}^{\circ}$  (298.15 K), através da equação 4.48, para benzenos substituídos.



**Figura 4.26.** Comparação de valores experimentais de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}}G_{\text{m}}^{\circ}$  (●),  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$  (●) e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$  (●), a  $T = 298.15 \text{ K}$ , com valores estimados através das equações 4.48, 4.45 e 4.20, respetivamente.



**Figura 4.27.** Desvios dos valores estimados de  $\Delta_{cr}^l G_m^o$  (●),  $\Delta_l^g G_m^o$  (●) e  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  (●), a  $T = 298.15$  K, através das equações 4.48, 4.45 e 4.20, respetivamente.

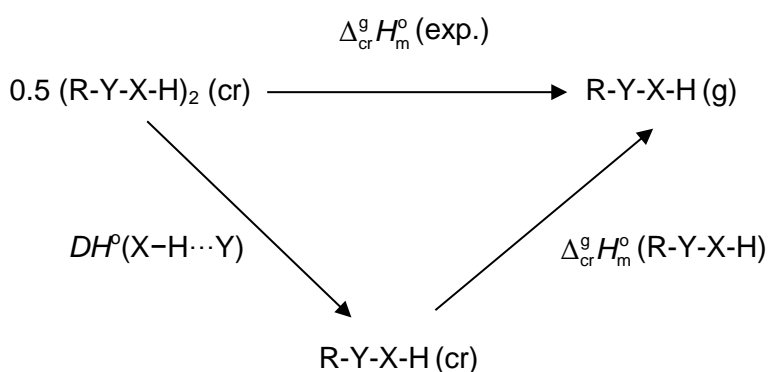


**Figura 4.28.** Valores experimentais de  $\Delta_{cr}^l G_m^o$  (298.15 K),  $\Delta_l^g G_m^o$  (298.15 K) e  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  (298.15 K) e respetivos valores estimados a partir das equações 4.48, 4.45 e 4.20.

### 4.3. Entalpias de ligação de hidrogénio

Alguns investigadores [29-33] têm estimado valores de energia de ligações intermoleculares de hidrogénio em fase cristalina, comparando resultados experimentais de entalpias de sublimação com os valores calculados, a partir de estimativas da contribuição dos átomos, ou dos grupos de átomos, constituintes das moléculas de compostos cristalinos, para as forças de Van der Waals que se estabelecem entre elas. A diferença entre a entalpia de sublimação e a entalpia assim estimada é considerada igual à entalpia das ligações intermoleculares de hidrogénio formadas. No sentido de minimizar a utilização de contribuição de grupos para a estimativa da energia destas ligações, apresenta-se a seguir um procedimento alternativo, baseado na diferença entre a entalpia de sublimação de cristais formados por monómeros associados entre si por ligações de hidrogénio e a entalpia de sublimação de cristais formados por monómeros estruturalmente semelhantes àqueles, mas em que os hidrogénios foram substituídos por grupos metilo.

Assim, considerando, por exemplo, o caso em que as moléculas constituintes de um composto orgânico R-Y-X-H dimerizam por ligações intermoleculares de hidrogénio, em fase cristalina, formando (R-Y-X-H)<sub>2</sub>, e sublimam sob a forma de monómeros, o ciclo termoquímico seguinte descreve o procedimento utilizado para estimar a entalpia de dissociação da ligação de hidrogénio  $DH^\circ(X-H\cdots Y)$ , onde X e Y representam átomos de azoto ou oxigénio (neste trabalho), sendo X o átomo dador e Y o átomo recetor.



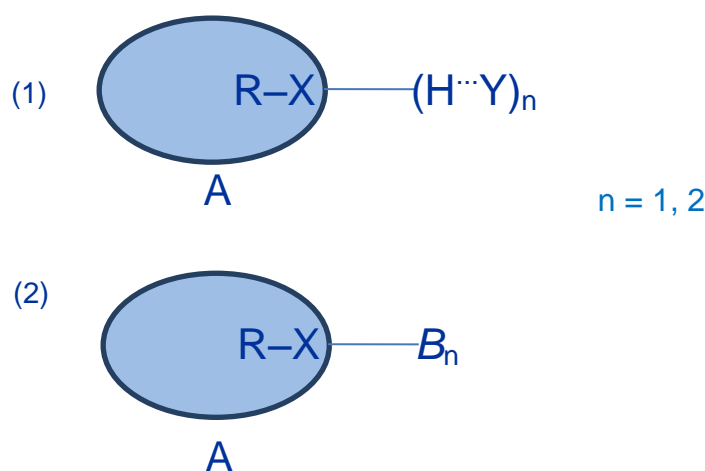
Apesar da energia associada a uma interação atrativa ser negativa, é prática corrente atribuir valores positivos às entalpias de ligação. Na realidade, esses valores positivos correspondem às entalpias de dissociação de ligação,  $DH^\circ$ , sendo este o símbolo usado no presente trabalho para designar entalpia de ligação.

O cálculo do valor de  $DH^{\circ}(X-H\cdots Y)$  é traduzido pela equação (4.57) e pressupõe que, apesar do empacotamento cristalino ser influenciado pelas ligações de hidrogénio, a intensidade das outras forças intermoleculares relativas aos monómeros e aos constituintes do dímero é semelhante.

$$DH^{\circ}(X-H\cdots Y) = \Delta_{cr}^{\circ}H_m^{\circ}(\text{exp.}) - \Delta_{cr}^{\circ}H_m^{\circ}(R-Y-X-H) \quad (4.57)$$

Generalizando, considere-se um composto cristalino (1) que estabelece ligações intermoleculares de hidrogénio ( $R-X-H\cdots Y$ ) e um composto derivado deste (2), em que os átomos de hidrogénio ligados a X são substituídos por grupos que não formam ligações de hidrogénio (por exemplo, metilo).

No esquema seguinte,  $A$  representa a contribuição entálpica de todas as forças intermoleculares, com exceção das ligações de hidrogénio ( $X-H\cdots Y$ ) e das interações refletidas no parâmetro  $B$ , ou seja, da parte  $R-X$  da molécula. O parâmetro  $B$  traduz o incremento médio da entalpia de sublimação de um composto cristalino quando um átomo de hidrogénio (que não esteja envolvido em ligações de hidrogénio) é substituído, por um grupo metilo (por exemplo).



Neste caso, a entalpia molar da ligação de hidrogénio,  $DH^{\circ}(X-H\cdots Y)$  pode ser estimada a partir dos valores das entalpias de sublimação destes dois compostos, através das equações 4.58 e 4.59, onde a contribuição  $B$  dos referidos grupos para a entalpia de sublimação do composto (2) é tida em consideração.

$$\Delta_{cr}^{\circ}H_m^{\circ}(1) = A + nDH^{\circ}(X-H\cdots Y) \quad (4.58)$$

$$\Delta_{cr}^{\circ}H_m^{\circ}(2) = A + nB, \quad (4.59)$$

Por eliminação de  $A$  nas duas equações anteriores obtém-se a equação 4.60, que permite o cálculo de  $DH^\circ(X-H\cdots Y)$  desde que se conheça o valor de  $B$ .

$$nDH^\circ(X-H\cdots Y) = \Delta_{cr}^g H_m^\circ(1) - \Delta_{cr}^g H_m^\circ(2) + nB \quad (4.60)$$

#### 4.3.1. Estimativa da entalpia de ligações de hidrogénio N-H $\cdots$ O

##### ▪ Benzamida e *N*-metilbenzamida

De acordo com as estruturas cristalinas da benzamida [34] e da *N*-metilbenzamida [35], esquematicamente representadas nas figuras 4.29 e 4.30, respetivamente, formam-se duas ligações intermoleculares de hidrogénio N-H $\cdots$ O, por molécula, nos cristais da benzamida e apenas uma (por molécula) na *N*-metilbenzamida. Estas ligações têm comprimentos ligeiramente diferentes: benzamida,  $l = 296$  pm (intra dímeros, *i.d.*) e  $l = 291$  pm (entre dímeros, *e.d.*) [34]; *N*-metilbenzamida  $l = 293$  pm [35]. Os cristais da *N,N*-dimetilbenzamida não apresentam, obviamente, interações moleculares deste tipo, pelo que, para estimar a entalpia de ligação intermolecular de hidrogénio na benzamida e na *N*-metilbenzamida, de acordo com o procedimento anteriormente descrito, foram formuladas as seguintes equações, baseadas na equação 4.60:

$$\Delta_{cr}^g H_m^\circ(\text{benzamida}) = A + 2\langle DH^\circ(N-H\cdots O) \rangle \quad (4.61)$$

$$\Delta_{cr}^g H_m^\circ(N\text{-metilbenzamida}) = A + DH^\circ(N-H\cdots O) + B \quad (4.62)$$

$$\Delta_{cr}^g H_m^\circ(N,N\text{-dimetilbenzamida}) = A + 2B, \quad (4.63)$$

onde  $\langle DH^\circ(N-H\cdots O) \rangle$  representa a entalpia molar média das duas ligações de hidrogénio, por molécula de benzamida,  $DH^\circ(N-H\cdots O)$  representa a entalpia molar da ligação de hidrogénio, por molécula de *N*-metilbenzamida, e  $B$  pretende quantificar o incremento médio da entalpia de sublimação, quando um átomo de hidrogénio, não envolvido em ligações de hidrogénio, é substituído por um grupo metilo nas moléculas da benzamida ou da *N*-metilbenzamida. Tendo em conta os valores das entalpias de sublimação resumidos na tabela 4.7, para a benzamida, *N*-

metilbenzamida e *N,N*-dimetilbenzamida, a resolução simultânea das três equações acima descritas dá origem a:

$$DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{O})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = (12.2 \pm 0.7) + B \quad (4.64)$$

$$A/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = (102.6 \pm 0.1) - 2\langle DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{O}) \rangle \quad (4.65)$$

$$[DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{O}) - \langle DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{O}) \rangle]/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = (5.3 \pm 0.6) \quad (4.66)$$

Assumindo que *B* tem um valor semelhante ao que foi estimado através da correlação 4.35<sup>11</sup>, para a substituição de um hidrogénio benzénico por um grupo metilo (tabela 4.4), *B* = (6.10 ± 0.27) kJ·mol<sup>-1</sup>, obtém-se para solução das equações 4.64 a 4.66 os seguintes resultados:

$$A = (76.6 \pm 0.6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

Entalpia molar da ligação de hidrogénio na *N*-metilbenzamida,

$$DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{O}) = (18.3 \pm 0.9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

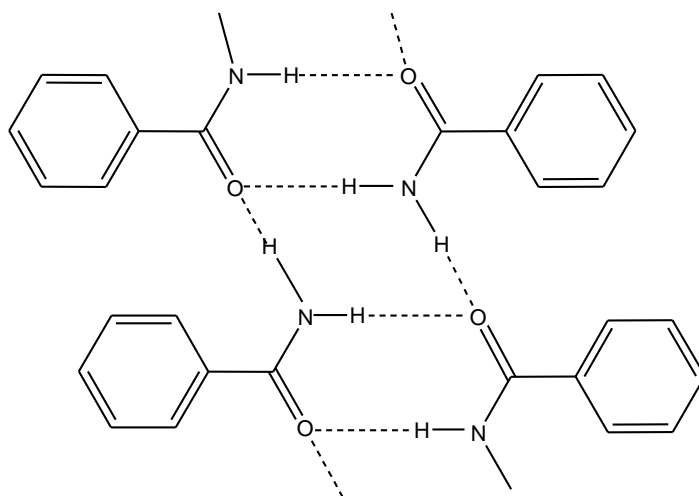
Entalpia molar média das ligações de hidrogénio (por molécula de benzamida),

$$\langle DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{O}) \rangle = (13.0 \pm 0.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

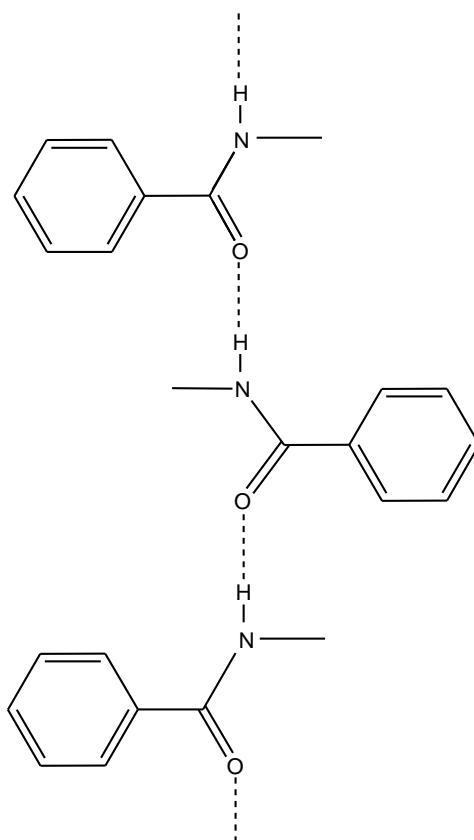
De acordo com a equação 4.66, a entalpia molar de ligação de hidrogénio na *N*-metilbenzamida é (5.3 ± 0.6) kJ·mol<sup>-1</sup> superior à entalpia molar média das ligações de hidrogénio na benzamida (independentemente do valor estimado para *B*). Este resultado sugere que o conjunto das duas ligações de hidrogénio N-H⋯O da benzamida, com origem no mesmo átomo de azoto e em que a ligação é bifurcada em relação ao átomo recetor (oxigénio), é mais fraco que o conjunto das duas ligações de hidrogénio envolvendo dois átomos de azoto de diferentes moléculas da *N*-metilbenzamida. Esta conclusão contraria os resultados publicados por Aihara [32]  $DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{O}) = 16.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $\langle DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{O}) \rangle = 18.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , que apontam em sentido contrário. A discrepância deve-se essencialmente à diferença entre os valores da entalpia de sublimação da *N*-metilbenzamida (ver tabela 3.9),

<sup>11</sup>O valor de *B* tinha sido previamente estimado como 8.2 kJ·mol<sup>-1</sup> [15,36-40], baseado na entalpia de sublimação de um número muito reduzido de compostos. O desenvolvimento posterior da correlação 4.23, abrangendo um vasto número de benzenos com substituintes metilo, permitiu rever essa estimativa.

determinada por Aihara, ( $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} = 86.3 \pm 0.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e o valor determinado neste trabalho ( $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} = 101.0 \pm 0.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



**Figura 4.29.** Representação esquemática da estrutura cristalina da benzamida à temperatura ambiente<sup>12</sup> (adaptada da referência [34]).



**Figura 4.30.** Representação esquemática da estrutura cristalina da *N*-metilbenzamida (adaptada da referência [35], temperatura não referida).

<sup>12</sup>A maioria da informação cristalográfica relativa aos compostos em estudo não refere a temperatura a que foi determinada a estrutura cristalina. Nos casos em que a temperatura não é referida, ou foi determinada a  $T < 298.15 \text{ K}$ , admitiu-se que o número de ligações intermoleculares de hidrogénio a  $298.15 \text{ K}$  é igual ao observado na estrutura cristalina apresentada.

Tendo em conta que os valores de entalpia de fusão, a  $T = 298.15$  K (apresentados nas tabelas 3.2, 3.7 e 3.11), dos três compostos mencionados são idênticos, admitiu-se que o padrão de ligações de hidrogénio observado nos cristais da benzamida e da *N*-metilbenzamida se estenderia à fase líquida destes dois compostos. Com base neste pressuposto, resolveu-se um sistema de três equações semelhante ao acima descrito (substituindo os valores de entalpia de sublimação pelos valores de entalpias de vaporização da benzamida, *N*-metilbenzamida e *N,N*-dimetilbenzamida, presentes nas tabelas 3.5, 3.9 e 3.13) obtendo-se os seguintes resultados:

$$DH^{\circ}(N-H\cdots O)(liq.)/kJ\cdot mol^{-1} = (12.4 \pm 0.5) + B' \quad (4.67)$$

$$A'/kJ\cdot mol^{-1} = (86.5 \pm 1.2) - 2<DH^{\circ}(N-H\cdots O)(liq.)> \quad (4.68)$$

$$[DH^{\circ}(N-H\cdots O)(liq.) - <DH^{\circ}(N-H\cdots O)(liq.)>]/kJ\cdot mol^{-1} = (5.3 \pm 0.1) \quad (4.69)$$

onde  $B'$  é o incremento da entalpia de vaporização quando um átomo de hidrogénio, não envolvido em ligações de hidrogénio, é substituído por um grupo metilo nas moléculas da benzamida ou *N*-metilbenzamida.

O valor  $B' = (4.14 \pm 0.07)$   $kJ\cdot mol^{-1}$  foi estimado pela diferença entre os valores de entalpias molares de vaporização do metilbenzeno,  $\Delta_v H_m^{\circ} = (38.06 \pm 0.04)$   $kJ\cdot mol^{-1}$  e do benzeno,  $\Delta_v H_m^{\circ} = (33.92 \pm 0.06)$   $kJ\cdot mol^{-1}$ , recomendados por Majer e Svoboda [24] e por Roux *et al.* [23]. Introduzindo o valor de  $B'$  na equação 4.67, obtém-se os seguintes resultados:

$$A' = 64.1 \pm 0.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$DH^{\circ}(N-H\cdots O)(liq.) = 16.5 \pm 0.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

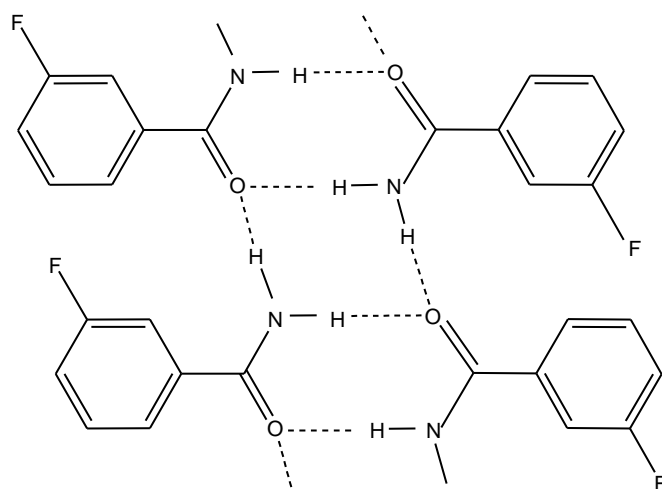
$$<DH^{\circ}(N-H\cdots O)>(liq.) = 11.2 \pm 0.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Estes resultados mostram que, se a suposição acerca do padrão das ligações de hidrogénio na fase líquida daqueles compostos estiver correta, então as entalpias dessas ligações de hidrogénio são ligeiramente inferiores (cerca de  $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) às correspondentes entalpias na fase cristalina.

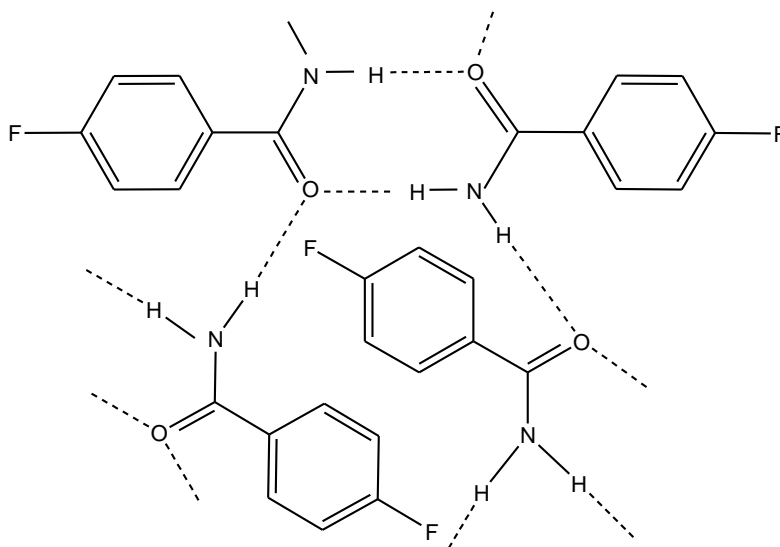


- Isómeros da fluorobenzamida

Analogamente ao que acontece na benzamida, as estruturas cristalinas da *m*-fluorobenzamida [41] e da *p*-fluorobenzamida [42], esquematicamente representadas nas figuras 4.31 e 4.32, exibem duas ligações intermoleculares de hidrogénio N–H···O, por molécula, com comprimentos de ligação semelhantes aos da benzamida, (*m*-fluorobenzamida, *i.d.*,  $l = 295$  pm e *e.d.*,  $l = 291$  pm; *p*-fluorobenzamida, *i.d.*,  $l = 292$  pm e *e.d.*,  $l = 293$  pm).

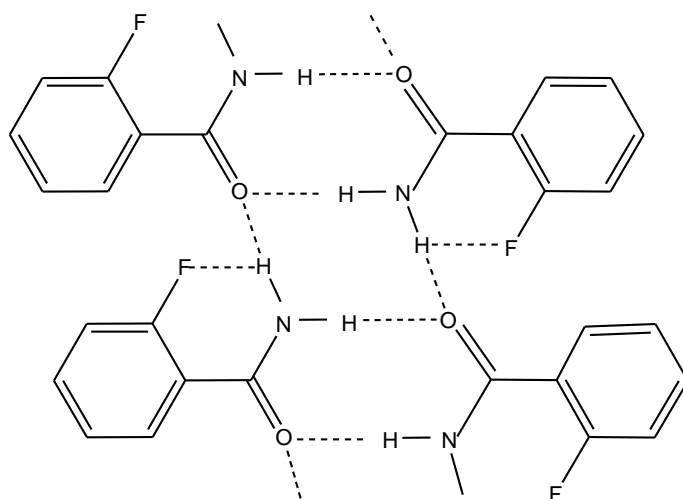


**Figura 4.31.** Representação esquemática da estrutura cristalina da *m*-fluorobenzamida (adaptada da ref. [41], temperatura não referida).



**Figura 4.32.** Representação esquemática da estrutura cristalina da *p*-fluorobenzamida (adaptada da ref. [42], temperatura não referida).

No que diz respeito à *o*-fluorobenzamida, a proximidade entre o átomo de flúor e o grupo amino conduz à formação de uma ligação intramolecular [43], que compartilha um átomo de hidrogénio envolvido também numa ligação intermolecular. Esta ligação intramolecular, que não existe nos outros dois isómeros, parece enfraquecer as ligações de hidrogénio intermoleculares que são assimétricas, quer intra, quer entre dímeros (*i.d.*,  $l_1 = 295$  pm e  $l_2 = 298$  pm; *e.d.*,  $l_1 = 292$  pm e  $l_2 = 294$  pm)



**Figura 4.33.** Representação esquemática da estrutura cristalina da *o*-fluorobenzamida, à temperatura ambiente, ref. [43].

Não considerando a influência do átomo de flúor na ligação intramolecular N-H...F que ocorre nas moléculas da *o*-fluorobenzamida, a contribuição média do átomo de flúor para a entalpia de sublimação das fluorobenzamidas foi calculada assumindo um valor semelhante ao da substituição de um hidrogénio benzénico por um átomo de flúor. O valor desta contribuição (apresentado na tabela 4.4) foi estimado como  $h'_F = (0.38 \pm 0.36)$  kJ·mol<sup>-1</sup>, através da correlação 4.23. Considerando apenas esta contribuição adicional à entalpia molar de sublimação da benzamida, a hipotética entalpia de sublimação dos isómeros da fluorobenzamida seria  $\Delta_{cr}^g H_m^o = (103.0 \pm 0.4)$  kJ·mol<sup>-1</sup>. Assim, a metade da diferença entre os resultados experimentais (resumidos na tabela 4.7) e este valor hipotético, pode ser atribuída à diferença entre as entalpias de ligação intermoleculares de hidrogénio que ocorrem na benzamida (bz) e nos isómeros da fluorobenzamida (Fbz) de acordo com a equação 4.70.

$$\langle DH^o(N-H\cdots O) \rangle (Fbz) = 0.5 [\Delta_{cr}^g H_m^o (Fbz)_{exp.} - \Delta_{cr}^g H_m^o (Fbz)_{hipotético}] + \langle DH^o(N-H\cdots O) \rangle (bz) \quad (4.70)$$

Os resultados de  $\langle DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{O}) \rangle$  calculados através desta equação para os três isómeros da fluorobenzamida são os seguintes: *orto*-fluorobenzamida,  $\langle DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{O}) \rangle = (8.7 \pm 0.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; *meta*-fluorobenzamida,  $\langle DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{O}) \rangle = (13.9 \pm 0.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e *para*-fluorobenzamida,  $\langle DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{O}) \rangle = (12.9 \pm 0.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Admitindo que na fase líquida as ligações intermoleculares de hidrogénio  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  se mantêm e que se mantém também a ligação intramolecular no isómero *orto*, pode utilizar-se uma equação análoga à equação 4.70 para a estimativa das entalpias médias de ligação intermolecular de hidrogénio, na fase líquida, desde que se estime a contribuição do átomo de flúor para as suas entalpias de vaporização. A contribuição do átomo de fluor foi estimada como  $h_{\text{F}}^{\text{V}} = (0.58 \pm 0.06) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , pela diferença entre as entalpias molares de vaporização do fluorobenzeno,  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ} = 34.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [44] e do benzeno,  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ} = (33.92 \pm 0.06) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [23,24]. Tendo em conta apenas o incremento desta contribuição, a entalpia de vaporização hipotética dos isómeros da fluorobenzamida seria  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{Fbz})_{\text{hipotético}} = \Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{bz}) + (0.58 \pm 0.06) = (87.1 \pm 1.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Introduzindo numa equação análoga à 4.70, os resultados de  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{Fbz})_{\text{experimental}}$  (apresentados, respetivamente nas tabelas 3.19, 3.24 e 3.28 para os isómeros *orto*, *meta* e *para*), de  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{Fbz})_{\text{hipotético}}$  e de  $\langle DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{O})(\text{liq}) \rangle(\text{bz})$  (estimada anteriormente), é possível calcular  $\langle DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{O})(\text{liq}) \rangle$  para as *orto*-, *meta*- e *para*-fluorobenzamidas, cujos valores são os seguintes:

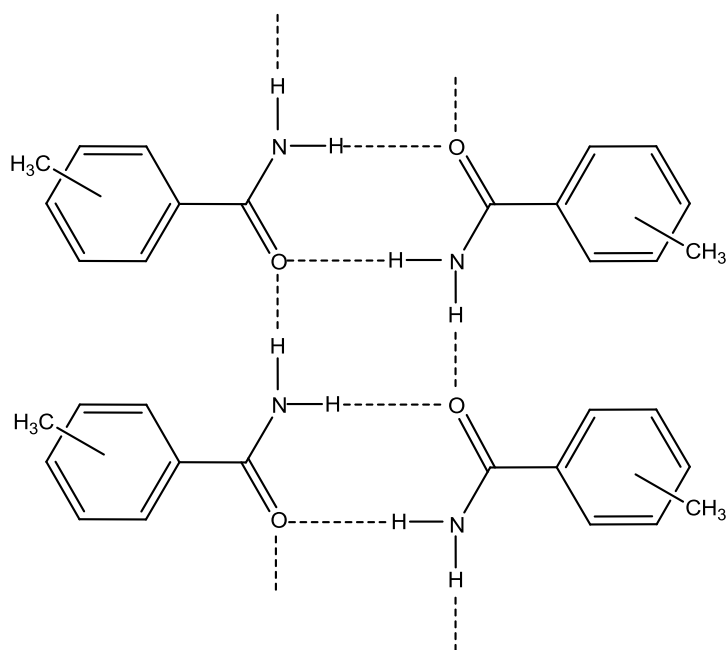
*orto*-fluorobenzamida,  $\langle DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{O})(\text{liq}) \rangle = (4.5 \pm 0.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

*meta*-fluorobenzamida,  $\langle DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{O})(\text{liq}) \rangle = (9.3 \pm 0.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

*para*-fluorobenzamida,  $\langle DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{O})(\text{liq}) \rangle = (9.3 \pm 0.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

#### ▪ Isómeros da metilbenzamida

O empacotamento cristalino dos isómeros *orto*-, *meta*- e *para*- da metilbenzamida, tal como na benzamida [34], apresenta duas ligações intermoleculares de hidrogénio  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  por molécula, com ligeiras diferenças nos comprimentos de ligação intra e entre dímeros: *o*-metilbenzamida, *i.d.*,  $l = 300 \text{ pm}$  e *e.d.*,  $l = 286 \text{ pm}$  [45]; *m*-metilbenzamida, *i.d.*,  $l = 322 \text{ pm}$  e *e.d.*,  $l = 297 \text{ pm}$  [46]. Não foram encontrados na literatura os comprimentos das ligações intermoleculares de hidrogénio  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  no isómero *para* [47].



**Figura 4.34.** Representação esquemática da estrutura cristalina das *o*-, *m*- e *p*-metilbenzamidás (adaptada das refs. [45,46 e 47], temperaturas não referidas).

Atendendo às semelhanças estruturais entre a benzamida e os três isómeros da metilbenzamida, é possível calcular as entalpias médias de ligação intermolecular de hidrogénio destes compostos, a partir de uma equação idêntica à 4.70, considerando a contribuição do grupo metilo para a entalpia de sublimação das metilbenzamidás. O valor médio desta contribuição foi estimado como  $h'_{\text{CH}_3} = (6.10 \pm 0.27) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , conforme referido anteriormente. Tendo em conta apenas esta contribuição adicional, a entalpia de sublimação hipotética dos três isómeros da metilbenzamida seria  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  (Mbz)<sub>hipotético</sub> =  $(108.7 \pm 0.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Incluindo este resultado e os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  (Mbz)<sub>experimental</sub> (resumidos na tabela 4.7) e de  $\langle DH^{\text{o}}(\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}) \rangle (\text{bz})$  numa equação semelhante à 4.70, foi possível determinar as entalpias médias de ligação intermolecular de hidrogénio dos isómeros:

*orto*-metilbenzamida  $\langle DH^{\text{o}}(\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}) \rangle = (11.7 \pm 0.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

*meta*-metilbenzamida  $\langle DH^{\text{o}}(\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}) \rangle = (12.6 \pm 0.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

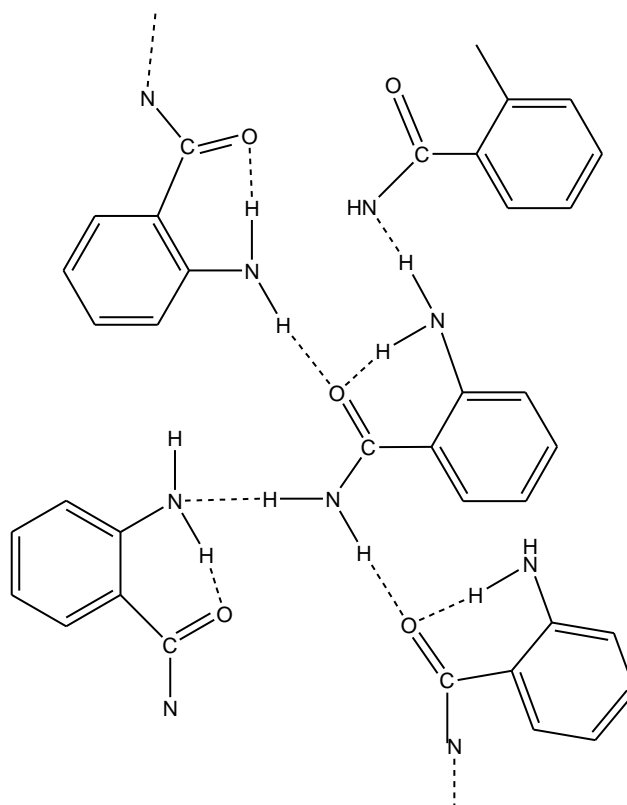
*para*-metilbenzamida,  $\langle DH^{\text{o}}(\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}) \rangle = (13.5 \pm 0.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- Isómeros da aminobenzamida

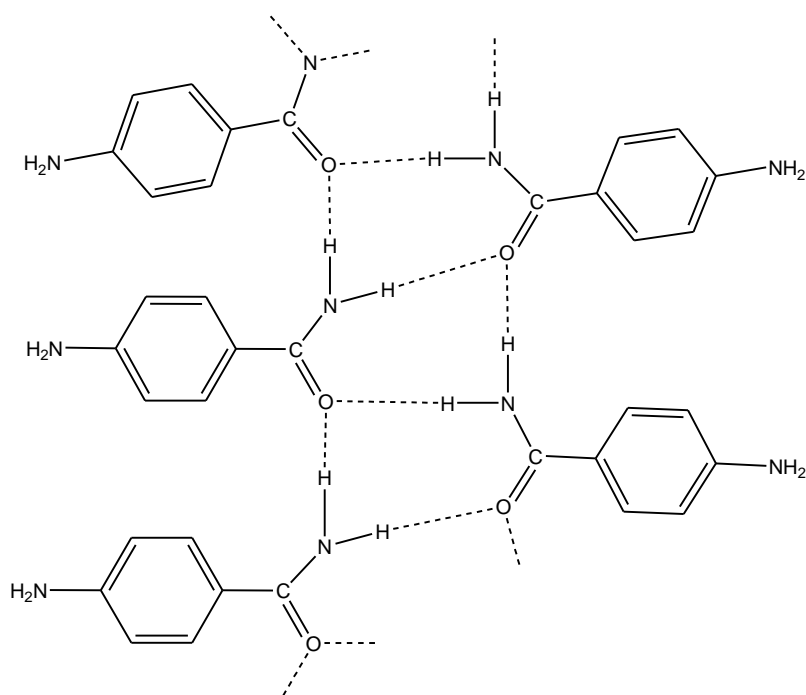
No que diz respeito aos isómeros da aminobenzamida, apenas se encontraram referidos na literatura dados cristalográficos relativos aos isómeros *para* [47] e *orto* [48]. Como se pode constatar pelas estruturas cristalinas destes dois compostos, com esquemas representados nas figuras 4.35 e 4.36, existem duas ligações intermoleculares de hidrogénio N-H...O por molécula de *para*-aminobenzamida e duas ligações intermoleculares de hidrogénio, por molécula de *orto*-aminobenzamida, sendo uma do tipo N-H...O e a outra do tipo N-H...N.

A metodologia anteriormente descrita para estimar a entalpia molar média de ligação de hidrogénio, não pode ser aqui aplicada, pois é difícil estimar a contribuição do grupo amino para as forças de Van der Waals – a contribuição do grupo amino, estimada a partir da equação 4.23,  $h'_{\text{NH}_2} = (25.00 \pm 0.62) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , representa a sua contribuição média para as forças intermoleculares, incluindo as forças de Van der Waals e as relativas a ligações intermoleculares de hidrogénio, em que intervém como grupo dador.

A estrutura cristalina do isómero *orto* revela, ainda, a existência de uma ligação intramolecular N-H...O (com uma entalpia em fase gasosa estimada em  $DH^\circ(\text{N-H}\cdots\text{O}) = 19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , por outro investigador [3]) que enfraquece as ligações intermoleculares de hidrogénio. Como consequência, a entalpia de sublimação do isómero *orto* é cerca de  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  inferior à média dos valores de entalpia de sublimação dos outros dois isómeros. Assim, uma vez que há duas ligações intermoleculares de hidrogénio por molécula, a entalpia molar média das ligações intermoleculares de hidrogénio,  $\langle DH^\circ(\text{N-H}\cdots\text{O}) \rangle$ , na *orto*-aminobenzamida deverá ser cerca de  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  inferior ao valor de  $\langle DH^\circ(\text{N-H}\cdots\text{O}) \rangle$  nos isómeros *meta* e *para* da aminobenzamida.



**Figura 4.35.** Representação esquemática da estrutura cristalina da *o*-aminobenzamida (adaptada da ref. [48], temperatura não referida).



**Figura 4.36.** Representação esquemática da estrutura cristalina da *p*-aminobenzamida (adaptada da ref. [47], temperatura não referida).

- Isómeros da metoxibenzamida

Dos três isómeros da metoxibenzamida, apenas se encontrou na literatura informação sobre a estrutura cristalina do isómero *orto* [49] que, à semelhança do que acontece no empacotamento cristalino da benzamida, evidencia a existência de duas ligações intermoleculares de hidrogénio N-H...O, por molécula,  $l_1 = 298$  pm e  $l_2 = 295$  pm (figura 4.37). Relativamente aos isómeros *meta* e *para*, embora não se conheça os modelos de empacotamento dos seus cristais, admitiu-se que o número de duas ligações de hidrogénio por molécula se mantém.

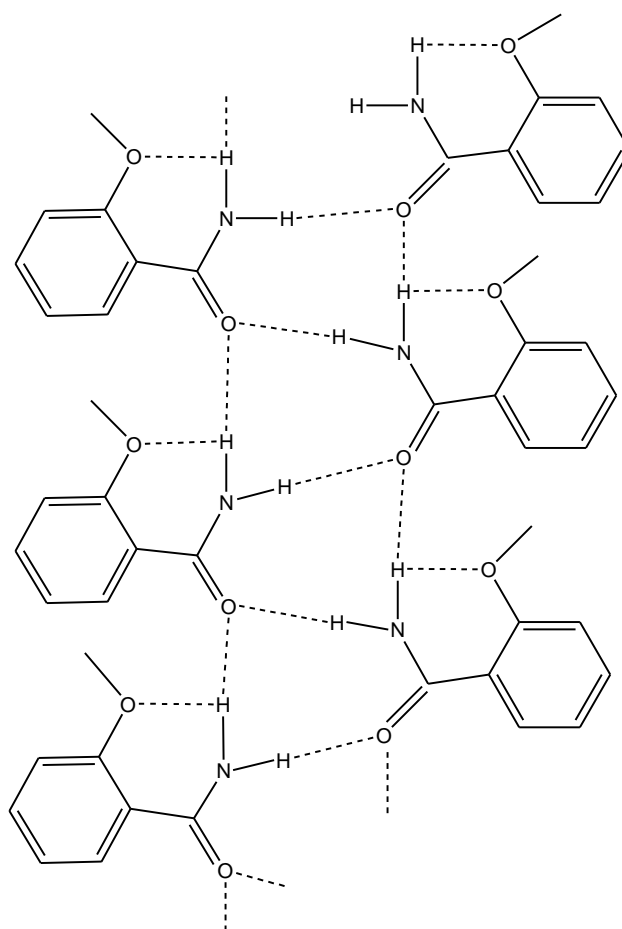
Assim, procedendo de forma análoga aos casos anteriores, estimaram-se as entalpias médias de ligação intermolecular de hidrogénio para os isómeros da metoxibenzamida, tendo em conta a contribuição média do grupo metoxi para a entalpia de sublimação destes compostos,  $h'_{\text{OCH}_3} = (18.00 \pm 0.52) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , estimada a partir da correlação 4.23 e apresentada na tabela 4.4.

Esta contribuição suplementar para a entalpia de sublimação da benzamida dá origem a um valor de entalpia de sublimação hipotética dos três isómeros igual a  $(120.6 \pm 0.5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Este valor, bem como os resultados de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ , a  $T = 298.15$  K, (determinados experimentalmente neste trabalho e resumidos na tabela 4.7) e o valor relativo à entalpia média de ligação intermolecular de hidrogénio da benzamida (estimada anteriormente), foram introduzidos numa equação análoga à 4.70, conduzindo aos seguintes resultados de entalpias médias de ligação intermolecular de hidrogénio:

isómero *orto*,  $\langle DH^{\text{p}}(\text{N-H}\cdots\text{O}) \rangle = (8.4 \pm 0.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

isómero *meta*,  $\langle DH^{\text{p}}(\text{N-H}\cdots\text{O}) \rangle = (12.6 \pm 0.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

isómero *para*,  $\langle DH^{\text{p}}(\text{N-H}\cdots\text{O}) \rangle = (12.4 \pm 0.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



**Figura 4.37.** Representação esquemática da estrutura cristalina da *o*-metoxibenzamida, a  $T = 298$  K (adaptada da ref. [49]).

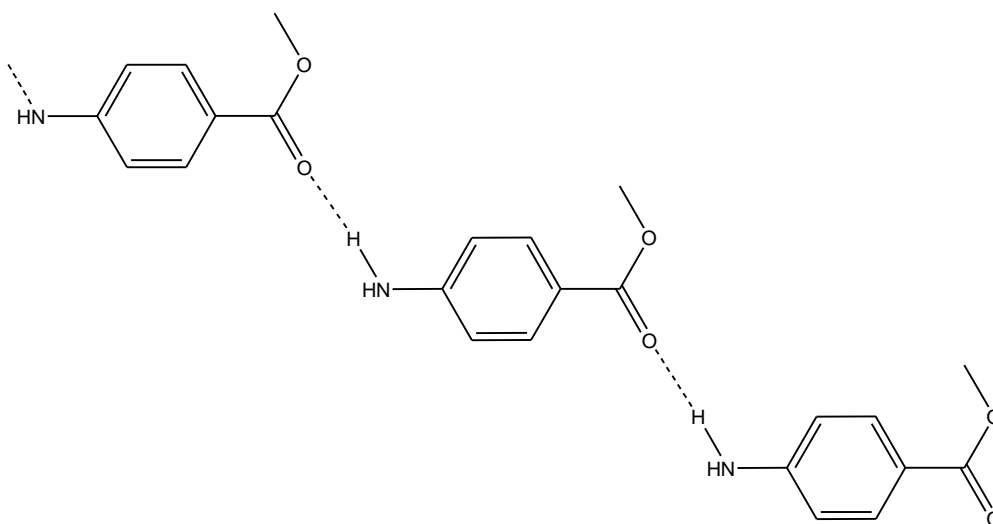
▪ Metil *p*-aminobenzoato

Atendendo a que a estrutura cristalina deste composto evidencia a existência de uma única ligação de hidrogénio intermolecular  $N-H\cdots O$ , por molécula,  $l = 296$  pm [50] (figura 4.38) e que o composto metil *p*-(dimetilamino)benzoato (MDMAB) não apresenta ligações intermoleculares de hidrogénio, utilizou-se a equação 4.71, para a estimativa da entalpia de ligação de hidrogénio  $N-H\cdots O$  que ocorre na fase cristalina do metil *p*-aminobenzoato (MAB),

$$DH^{\circ}(N-H\cdots O) = \Delta_{cr}^{\circ}H_m^{\circ}(\text{MAB}) - \Delta_{cr}^{\circ}H_m^{\circ}(\text{MDMAB}) + 2B \quad (4.71)$$



em que, de acordo com os resultados apresentados na tabela 4.7,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{MAB}) = (103.4 \pm 0.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{MDMAB}) = (100.9 \pm 0.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Inserindo na equação 4.71 o valor  $B = (6.10 \pm 0.27) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (anteriormente justificado) determinou-se o valor da entalpia molar de ligação de hidrogénio  $\text{N-H} \cdots \text{O}$  no composto metil *p*-aminobenzoato,  $DH^{\circ}(\text{N-H} \cdots \text{O}) = (14.7 \pm 0.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Este valor é  $3.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  inferior ao valor estimado para a entalpia de ligação de hidrogénio  $\text{N-H} \cdots \text{O}$  na *N*-metilbenzamida.



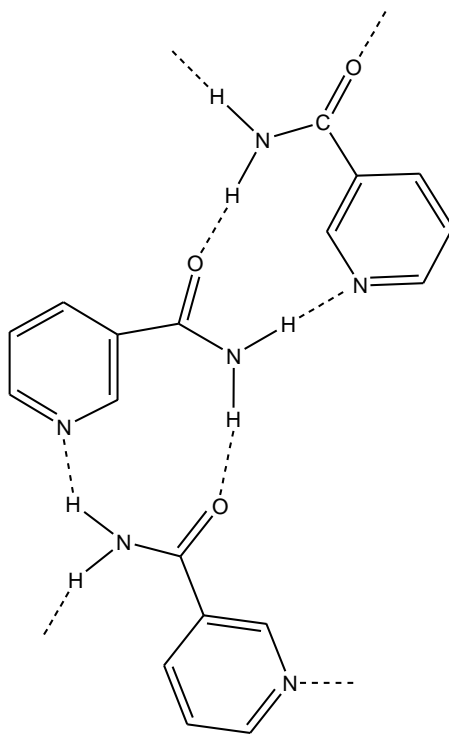
**Figura 4.38.** Representação esquemática da estrutura cristalina do metil *para*-aminobenzoato (adaptada da ref. [50], temperatura não referida).

#### ▪ Nicotinamida

A informação cristalográfica disponível na literatura para a nicotinamida (NCA) [51] revela a existência de duas ligações intermoleculares de hidrogénio, por molécula, sendo uma do tipo  $\text{N-H} \cdots \text{O}$  e a outra do tipo  $\text{N-H} \cdots \text{N}$ , ( $l_1 = 299 \text{ pm}$  e  $l_2 = 309 \text{ pm}$ , respetivamente), conforme se esquematiza na figura 4.39. Não sendo possível estimar a entalpia de cada uma daquelas ligações, e admitindo que no composto *N,N*-dimetilnicotinamida (*N,N*-DMNCA) não existem ligações intermoleculares de hidrogénio, calculou-se o valor total da entalpia do conjunto das duas ligações intermoleculares, por molécula,  $[DH^{\circ}(\text{N-H} \cdots \text{O}) + DH^{\circ}(\text{N-H} \cdots \text{N})] = (32.5 \pm 0.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , através de um procedimento semelhante ao descrito anteriormente e da equação 4.72.

$$[DH^{\circ}(\text{N-H} \cdots \text{O}) + DH^{\circ}(\text{N-H} \cdots \text{N})] = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{NCA}) - \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{N,N-DMNCA}) + 2B \quad (4.72)$$

Na resolução desta equação, foram utilizados os resultados  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  (nicotinamida) =  $(113.3 \pm 0.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  (*N,N*-dimetilnicotinamida) =  $(93.0 \pm 0.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , determinados no presente trabalho e o valor estimado  $B = (6.10 \pm 0.27) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



**Figura 4.39.** Representação esquemática da estrutura cristalina da nicotinamida (adaptada da ref. [51], temperatura não referida).

**Tabela 4.10.** Valores de entalpias de ligação intermolecular de hidrogénio  $\text{N-H} \cdots \text{O}$  determinados no presente trabalho

Composto	$\langle DH^{\text{p}}(\text{N-H} \cdots \text{O}) \rangle^{\text{a}}$ (cristal)	$\langle DH^{\text{p}}(\text{N-H} \cdots \text{O}) \rangle^{\text{a}}$ (líquido)	$DH^{\text{p}}(\text{N-H} \cdots \text{O})$ (cristal)	$DH^{\text{p}}(\text{N-H} \cdots \text{O})$ (líquido)
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			
Benzamida	$13.0 \pm 0.3$	$11.2 \pm 0.6$		
<i>o</i> -Fluorobenzamida	$8.7 \pm 0.3^{\text{b}}$	$4.5 \pm 0.7$		
<i>m</i> -Fluorobenzamida	$13.9 \pm 0.3$	$9.3 \pm 0.7$		
<i>p</i> -Fluorobenzamida	$12.9 \pm 0.3$	$9.3 \pm 0.7$		
<i>o</i> -Metilbenzamida	$11.7 \pm 0.3$			
<i>m</i> -Metilbenzamida	$12.6 \pm 0.3$			
<i>p</i> -Metilbenzamida	$13.5 \pm 0.3$			
<i>o</i> -Metoxibenzamida	$8.4 \pm 0.4^{\text{b}}$			
<i>m</i> -Metoxibenzamida	$12.6 \pm 0.4$			
<i>p</i> -Metoxibenzamida	$12.4 \pm 0.4$			
<i>N</i> -Metilbenzamida			$18.3 \pm 0.9$	$16.5 \pm 0.5$
Metil <i>p</i> -aminobenzoato			$14.7 \pm 0.7$	
<b>Média</b>	<b><math>12.8 \pm 0.7</math></b>			

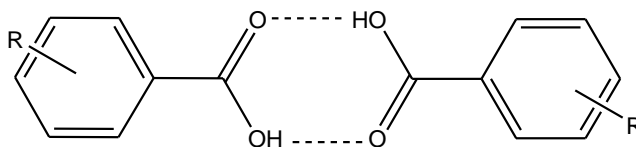
<sup>a</sup>Entalpia média das ligações intermoleculares de hidrogénio  $\text{N-H} \cdots \text{O}$ ; <sup>b</sup>valor não incluído no cálculo da média

### 4.3.2. Estimativa da entalpia de ligações de hidrogénio O-H...O

O estudo termodinâmico da sublimação de metil *p*-benzoatos permitiu determinar a entalpia de ligação intermolecular de hidrogénio O-H...O em alguns ácidos benzóicos, usando uma metodologia semelhante à anteriormente descrita para a determinação da entalpia de ligação intermolecular de hidrogénio N-H...O na benzamida e na *N*-metilbenzamida.

#### ▪ Ácido benzóico

As moléculas de ácidos benzoicos existem normalmente como monómeros em fase gasosa e associam-se em dímeros, através de ligações intermoleculares de hidrogénio O-H...O, em fase cristalina [8]:



**Figura 4.40.** Representação esquemática da estrutura cristalina dos ácidos benzóicos substituídos (adaptada da ref. [8]).

De acordo com a informação cristalográfica relativa ao ácido benzóico [52], existe uma ligação de hidrogénio O-H...O, por molécula, de 264 pm de comprimento. Como o éster metil benzoato não apresenta ligações intermoleculares de hidrogénio, as equações a seguir descritas foram utilizadas para estimar a entalpia da ligação de hidrogénio,  $DH^{\circ}(\text{O-H}\cdots\text{O})$ , no ácido benzóico.

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{ácido benzóico}) = A + DH^{\circ}(\text{O-H}\cdots\text{O}) \quad (4.73)$$

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{metil benzoato}) = A + B, \quad (4.74)$$

onde *A* inclui a contribuição relativa às forças intermoleculares em fase cristalina (excetuando as devidas às ligações de hidrogénio) para as entalpias de sublimação dos dois compostos,  $[DH^{\circ}(\text{O-H}\cdots\text{O})]$  representa a entalpia molar da ligação

intermolecular de hidrogénio, O–H···O, por molécula de ácido benzóico, e  $B$  tem o significado anteriormente referido. Resolvendo as equações 4.73 e 4.74 obtém-se a seguinte expressão:

$$DH^{\circ}(\text{O–H}\cdots\text{O}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{ácido benzóico}) - \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{metil benzoato}) + B \quad (4.75)$$

Para a entalpia de sublimação do ácido benzóico, seleccionou-se o valor  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$  (298.15 K) = (90.5 ± 0.3) kJ·mol<sup>-1</sup> [12]. A entalpia de sublimação do metil benzoato,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$  (298.15 K) = (71.7 ± 0.2) kJ·mol<sup>-1</sup>, foi estimada adicionando a entalpia de vaporização,  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$  (298.15 K) = (55.57 ± 0.04) kJ·mol<sup>-1</sup> [53] à entalpia de fusão  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}$  (298.15 K) = (16.1 ± 0.2) kJ·mol<sup>-1</sup>. Este valor foi obtido a partir de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}$  (261 K) = 13.9 kJ·mol<sup>-1</sup> [54], utilizando o valor  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} C_{\text{p,m}}^{\circ}$  = (59 ± 6) J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> (determinado através dos valores  $C_{\text{p,m}}^{\circ}(\text{l})$  = 222 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> e  $C_{\text{p,m}}^{\circ}(\text{cr})$  = 163 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> estimados para o metil benzoato, utilizando o método de contribuição de grupos proposto por Domalski e Hearing [55]).

Introduzindo o valor  $B$  = (6.10 ± 0.27) kJ·mol<sup>-1</sup> na equação 4.75, determinou-se o valor  $DH^{\circ}(\text{O–H}\cdots\text{O})$  = (24.9 ± 0.5) kJ·mol<sup>-1</sup>.

#### ▪ Ácidos *p*-metilbenzóico e *p*-(dimetilamino)benzóico

Os cristais dos ácidos *p*-metilbenzóico e *p*-(dimetilamino)benzóico organizam-se em empacotamentos semelhantes ao observado para o ácido benzóico, exibindo uma única ligação intermolecular de hidrogénio O–H···O por molécula, de comprimentos  $l$  = 263 pm [56] e  $l$  = 262 pm [57], respetivamente. Introduzindo na equação 4.75 os valores das entalpias de sublimação do ácido *p*-metilbenzóico,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$  (298.15 K) = (97.6 ± 0.5) kJ·mol<sup>-1</sup> [12,58] e do metil *p*-metilbenzoato,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$  (298.15 K) = (80.2 ± 0.1) kJ·mol<sup>-1</sup>, determinado neste trabalho, bem como o valor estimado  $B$  = (6.10 ± 0.27) kJ·mol<sup>-1</sup>, calculou-se a entalpia da ligação de hidrogénio O–H···O existente no ácido *p*-metilbenzóico,  $DH^{\circ}(\text{O–H}\cdots\text{O})$  = (23.5 ± 0.6) kJ·mol<sup>-1</sup>.

De modo semelhante, através da equação 4.75, foi calculado o valor  $DH^{\circ}(\text{O–H}\cdots\text{O})$  = (25.5 ± 0.5) kJ·mol<sup>-1</sup> a partir da entalpia de sublimação do composto metil *p*-

(dimetilamino)benzoico,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = (120.3 \pm 0.5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [12] e do resultado  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = (100.9 \pm 0.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , determinado experimentalmente neste trabalho para o composto metil *p*-(dimetilamino)benzoato.

▪ Ácidos *p*-halobenzóicos

A informação cristalográfica relativa aos ácidos *p*-fluoro, *p*-cloro, *p*-bromo e *p*-iodo benzóicos, confirma a formação de dímeros, ao longo do centro de simetria, que compartilham uma ligação intermolecular de hidrogénio O–H $\cdots$ O, por molécula, com os seguintes comprimentos de ligação,  $l = 262 \text{ pm}$ ,  $l = 262 \text{ pm}$ ,  $l = 265 \text{ pm}$  e  $l = 261 \text{ pm}$ , respetivamente [59-62]. Os metil *p*-halobenzoatos não apresentam, obviamente, ligações intermoleculares de hidrogénio nos empacotamentos dos respetivos cristais [63-65].

Seguindo a metodologia anteriormente descrita, calcularam-se valores de  $DH^{\circ}(\text{O–H}\cdots\text{O})$  nos ácidos *p*-halobenzóicos cristalinos, a partir dos resultados de entalpias de sublimação, publicados na literatura para esses ácidos (tabela 4.2), e dos resultados de entalpias de sublimação dos metil *p*-halobenzoatos, determinados neste trabalho (resumidos na tabela 4.2). Utilizando a equação 4.75, com  $B = (6.10 \pm 0.27) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , foram obtidos os seguintes resultados: ácido *p*-fluorobenzóico,  $DH^{\circ}(\text{O–H}\cdots\text{O}) = (26.1 \pm 0.9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; ácido *p*-clorobenzóico,  $DH^{\circ}(\text{O–H}\cdots\text{O}) = (27.1 \pm 0.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; ácido *p*-bromobenzóico,  $DH^{\circ}(\text{O–H}\cdots\text{O}) = (25.7 \pm 0.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; ácido *p*-iodobenzóico,  $DH^{\circ}(\text{O–H}\cdots\text{O}) = (22.7 \pm 0.9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

O valor de  $DH^{\circ}(\text{O–H}\cdots\text{O})$  obtido para o ácido *p*-iodobenzóico é 3 a 4  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  inferior aos valores obtidos para os outros *p*-haloácidos. Estes resultados refletem o menor valor da entalpia de sublimação do ácido *p*-iodobenzóico relativamente ao que seria esperado pelas correlações apresentadas na secção 4.2.1.1.

▪ Ácidos *p*-metoxibenzóico e *p*-cianobenzóicos

A informação cristalográfica relativa aos ácidos *p*-metoxi e *p*-cianobenzóicos confirma a existência de uma ligação intermolecular de hidrogénio O–H $\cdots$ O, por molécula, ( $l = 263$  e  $l = 261$ , respetivamente) [66, 67]. Os valores  $DH^{\circ}(\text{O–H}\cdots\text{O}) = (29.4 \pm 1.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (ácido *p*-metoxibenzóico) e  $DH^{\circ}(\text{O–H}\cdots\text{O}) = (27.5 \pm 0.5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (ácido *p*-cianobenzóico) foram determinados utilizando a equação 4.75. Além de  $B = (6.10 \pm$

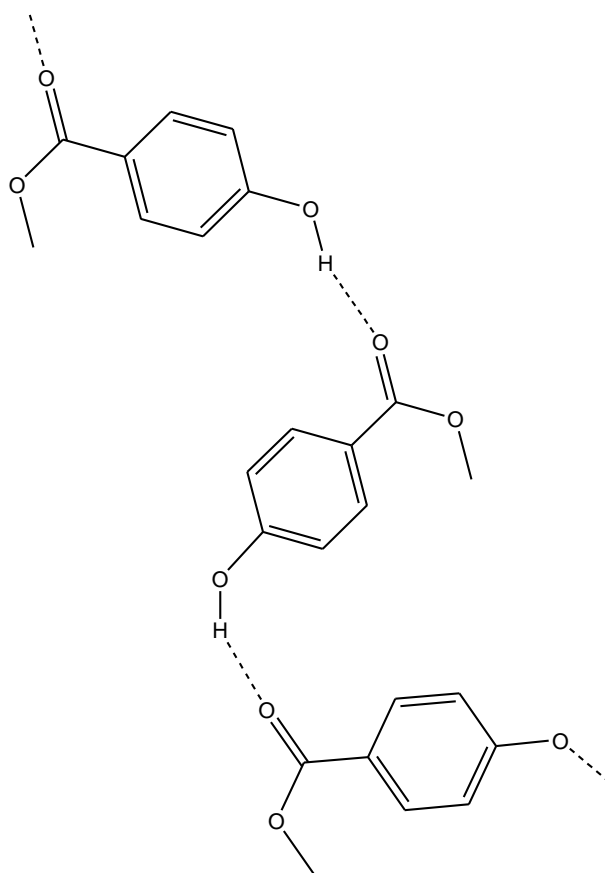
0.27)  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , foram introduzidos nesta equação os valores de entalpia de sublimação retirados da literatura,  $\Delta_{\text{cr}}^{\circ}H_{\text{m}}^{\circ}$ (ácido *p*-metoxibenzóico) =  $(111.2 \pm 0.6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [12],  $\Delta_{\text{cr}}^{\circ}H_{\text{m}}^{\circ}$ (ácido *p*-cianobenzóico) =  $(111.2 \pm 0.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [12], bem como os resultados determinados neste trabalho,  $\Delta_{\text{cr}}^{\circ}H_{\text{m}}^{\circ}$ (metil *p*-metoxibenzoato) =  $(87.9 \pm 0.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\circ}H_{\text{m}}^{\circ}$ (metil *p*-cianobenzoato) =  $(89.8 \pm 0.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

▪ Metil *p*-hidroxibenzoato

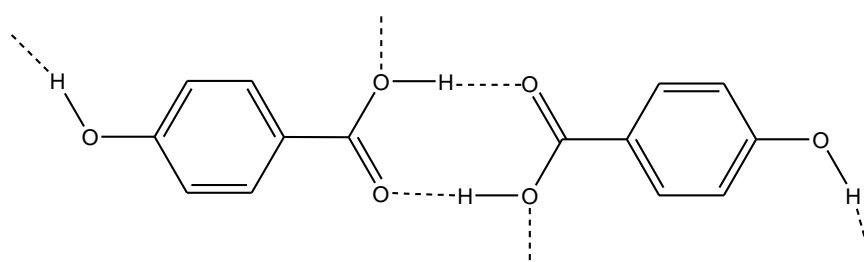
A informação cristalográfica disponível na literatura para o metil *p*-hidroxibenzoato [68] (figura 4.41), revela a existência de uma ligação intermolecular de hidrogénio O–H $\cdots$ O, por molécula, de comprimento  $l = 277 \text{ pm}$ . Tendo em conta que o metil *p*-metoxibenzoato não forma ligações de hidrogénio, é possível calcular a entalpia da ligação que ocorre no *p*-hidroxibenzoato, seguindo o procedimento já referido. Inserindo na equação 4.75 os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\circ}H_{\text{m}}^{\circ}$ (metil *p*-hidroxibenzoato) =  $(108.3 \pm 0.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\circ}H_{\text{m}}^{\circ}$ (metil *p*-metoxibenzoato) =  $(87.9 \pm 0.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , determinados neste trabalho (e resumidos na tabela 4.7), e o valor  $B = (6.10 \pm 0.27) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , calculou-se o valor  $DH^{\circ}(\text{O–H}\cdots\text{O}) = (26.5 \pm 0.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

▪ Ácido *p*-hidroxibenzóico

A figura 4.42 esquematiza o empacotamento cristalino relativo ao ácido *p*-hidroxibenzóico [69], sendo possível observar que, para além de duas ligações intermoleculares de hidrogénio (uma por molécula) intra dímeros ( $l = 266 \text{ pm}$  e  $l = 262 \text{ pm}$ ), existe uma outra ligação intermolecular de hidrogénio (por molécula) entre o substituinte hidroxilo em posição *para* e o grupo carbonilo ( $l = 295 \text{ pm}$ ). De acordo com a metodologia seguida, é possível calcular a entalpia média destas ligações intermoleculares de hidrogénio. Introduzindo na equação 4.75 os valores de entalpias de sublimação do ácido *p*-hidroxibenzóico,  $\Delta_{\text{cr}}^{\circ}H_{\text{m}}^{\circ} = (121.1 \pm 0.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [12], e do metil *p*-metoxibenzoato,  $\Delta_{\text{cr}}^{\circ}H_{\text{m}}^{\circ} = (87.9 \pm 0.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , bem como o valor  $2B = (12.20 \pm 0.54) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , é possível determinar o valor total da entalpia das diferentes ligações de hidrogénio  $\Sigma DH^{\circ}(\text{O–H}\cdots\text{O}) = (45.4 \pm 0.5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (por dois moles de moléculas), a que corresponde um valor médio das entalpias de ligação de hidrogénio, por molécula,  $\langle DH^{\circ}(\text{O–H}\cdots\text{O}) \rangle = (22.7 \pm 0.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



**Figura 4.41.** Representação esquemática da estrutura cristalina do metil *p*-hidroxibenzoato (adaptada da ref. [68], temperatura não referida).



**Figura 4.42.** Representação esquemática da estrutura cristalina do ácido *p*-hidroxibenzóico (adaptada da ref. [69], temperatura não referida).

**Tabela 4.11.** Valores de entalpia da ligação intermolecular de hidrogénio O–H···O determinados no presente trabalho

Composto	$DH^{\circ}(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$	$\langle DH^{\circ}(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}) \rangle^a$
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ácido benzóico	$24.9 \pm 0.5$	
Ácido <i>p</i> -metilbenzóico	$23.5 \pm 0.6$	
Ácido <i>p</i> -(dimetilamino)benzóico	$25.5 \pm 0.5$	
Ácido <i>p</i> -fluorobenzóico	$26.1 \pm 0.9$	
Ácido <i>p</i> -clorobenzóico	$27.1 \pm 0.7$	
Ácido <i>p</i> -bromobenzóico	$25.8 \pm 0.7$	
Ácido <i>p</i> -iodobenzóico	$22.7 \pm 0.9^b$	
Ácido <i>p</i> -metoxibenzóico	$29.4 \pm 1.0$	
Ácido <i>p</i> -cianobenzóico	$27.4 \pm 0.5$	
Metil <i>p</i> -hidroxibenzoato	$26.5 \pm 0.4$	
Ácido <i>p</i> -hidroxibenzóico		$22.7 \pm 0.3$
<b>Média</b>	<b><math>26.2 \pm 1.7</math></b>	

<sup>a</sup>Entalpia média das ligações intermoleculares de hidrogénio O–H···O; <sup>b</sup>valor não incluído no cálculo da média

#### 4.3.3. Estimativa da entalpia de ligações de hidrogénio N–H···N

Durante a execução experimental deste trabalho determinaram-se as pressões de vapor dos compostos imidazol, 1-metilimidazol, dos seus derivados 4,5-dicloro e 4,5-diciano, do benzimidazol e do pirazol tendo em vista, principalmente, estimar a entalpia das ligações intermoleculares de hidrogénio N–H···N nesses compostos.

##### ▪ Imidazol, 4,5-dicloroimidazol e 4,5-dicianoimidazol

A informação cristalográfica relativa ao imidazol (figura 4.43) revela a existência de uma ligação intermolecular de hidrogénio N–H···N, por molécula, de 286 pm de comprimento [70]. A entalpia desta ligação foi estimada seguindo um procedimento semelhante ao utilizado na estimativa da entalpia de ligação intermolecular de hidrogénio O–H···O no ácido benzóico e nos seus derivados, recorrendo às entalpias de sublimação do imidazol e do 1-metilimidazol (onde não se formam ligações de hidrogénio), determinadas no presente trabalho.

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{imidazol}) = A + DH^{\circ}(\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}) \quad (4.76)$$

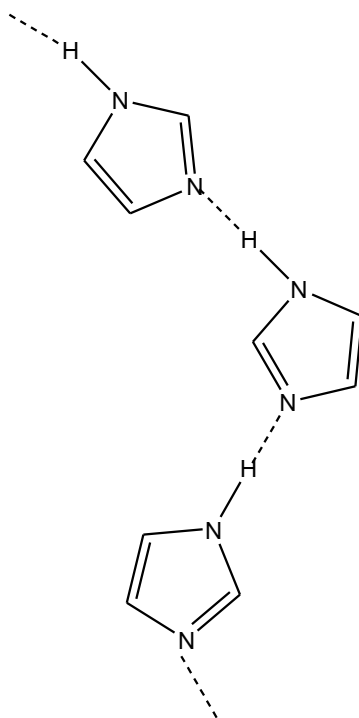
$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{1-metilimidazol}) = A + B \quad (4.77)$$



Nestas equações,  $A$  inclui a contribuição das interações intermoleculares para a entalpia de sublimação de cada um dos compostos, com exceção das ligações de hidrogénio presentes no imidazol;  $DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{N})$  representa a entalpia molar da ligação intermolecular de hidrogénio  $\text{N-H}\cdots\text{N}$ , por molécula do composto imidazol, e  $B = (6.10 \pm 0.27) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . A partir das equações 4.76 e 4.77, é possível derivar-se seguinte expressão:

$$DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{N}) = \Delta_{\text{cr}}^{\circ} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{imidazol}) - \Delta_{\text{cr}}^{\circ} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{1-metilimidazol}) + B \quad (4.78)$$

A resolução da equação 4.78, permitiu calcular o valor  $DH^{\circ}(\text{N-H}\cdots\text{N}) = (21.6 \pm 0.5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , utilizando os valores  $\Delta_{\text{cr}}^{\circ} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{imidazol}) = (82.4 \pm 0.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\circ} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{1-metilimidazol}) = (66.9 \pm 0.5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , determinados experimentalmente neste trabalho (resultados apresentados nas tabelas 3.220 e 3.225, respetivamente).



**Figura 4.43.** Representação esquemática da estrutura cristalina do imidazol, a  $T = 293 \text{ K}$  (adaptada da ref. [70]).

Assumindo que as estruturas cristalinas dos dois derivados do imidazol estudados, 4,5-dicloroimidazol e 4,5-dicianoimidazol, são semelhantes à observada no imidazol, as entalpias de ligação de hidrogénio daqueles compostos foram estimadas utilizando os seguintes resultados de entalpias de sublimação determinadas no presente trabalho:

$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  (4,5-dicloroimidazol) =  $(94.5 \pm 0.8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  (4,5-dicloro-1-metilimidazol) =  $(81.4 \pm 0.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  (4,5-dicianoimidazol) =  $(119.5 \pm 0.9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  (4,5-diciano-1-metilimidazol) =  $(96.4 \pm 0.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , apresentados respetivamente, nas tabelas 3.230, 3.235, 3.240 e 3.244.

Introduzindo estes valores na equação 4.78, foram estimadas as seguintes entalpias de ligação intermolecular de hidrogénio: 4,5-dicloroimidazol,  $DH^{\text{p}}(\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}) = (19.2 \pm 0.8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 4,5-dicianoimidazol,  $DH^{\text{p}}(\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}) = (29.2 \pm 1.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Este último valor é demasiado elevado quando comparado com os valores de  $DH^{\text{p}}(\text{N}-\text{H}\cdots\text{N})$  do imidazol e do 4,5-dicloroimidazol, mas seria necessário dispor de informação cristalográfica relativa ao 4,5-dicianoimidazol para tentar interpretar a origem desta aparente discrepância.

#### ▪ Pirazol e Benzimidazol

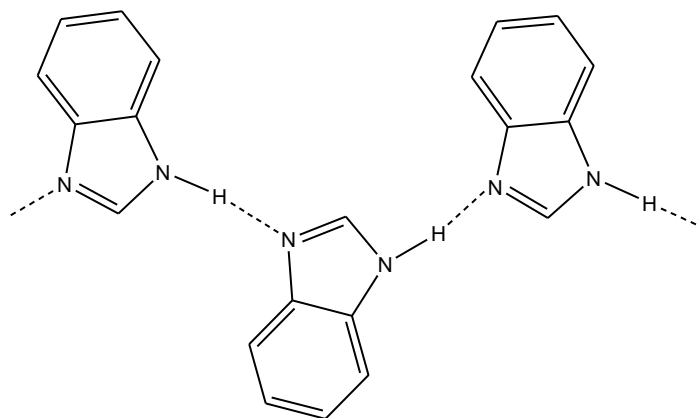
O empacotamento cristalino das moléculas do composto benzimidazol [71] está representado esquematicamente na figura 4.44, evidenciando a formação de uma ligação intermolecular de hidrogénio  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  ( $l = 288 \text{ pm}$ ), por molécula. Utilizando a equação 4.78 e o valor  $B = (6.10 \pm 0.27) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , estimou-se para este composto o valor  $DH^{\text{p}}(\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}) = (22.2 \pm 0.5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , considerando o resultado  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  (benzimidazol) =  $(102.2 \pm 0.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [72] e o resultado  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  (1-metilbenzimidazol) =  $(86.1 \pm 0.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , determinado neste trabalho (tabela 3.253).

A informação cristalográfica relativa ao composto pirazol revela a existência de duas ligações intermoleculares de hidrogénio  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  (uma por molécula, figura 4.45) de comprimentos diferentes,  $l = 293$  e  $l = 286$  [73].

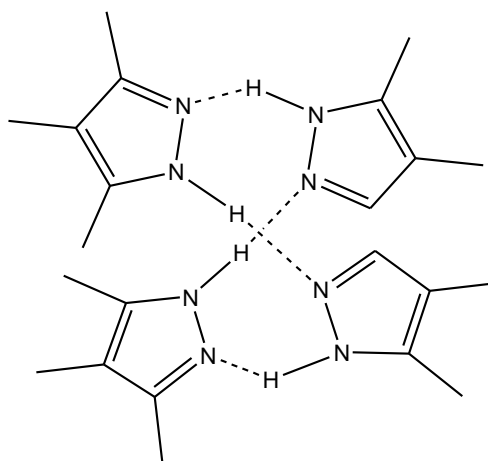
Introduzindo na equação 4.78 os valores das entalpias de sublimação do pirazol,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  (298.15 K) =  $(57.9 \pm 0.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [72], e do 1-metilpirazol,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  (298.15 K) =  $(74.0 \pm 0.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , e recorrendo ao valor  $B = (6.10 \pm 0.27) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , estimou-se o valor médio (por molécula)  $\langle DH^{\text{p}}(\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}) \rangle = (22.2 \pm 0.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

O valor da entalpia de sublimação do 1-metilpirazol foi calculado adicionando o valor  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  (298.15 K) =  $(42.8 \pm 0.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , determinado neste trabalho (tabela 3.249), ao valor  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  (298.15 K) =  $(15.1 \pm 0.6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (resultado obtido a partir do

valor  $\Delta_{cr}^l H_m^o(229.23\text{ K}) = (11.4 \pm 0.6)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , determinado no presente trabalho, utilizando o valor de  $\Delta_{cr}^l C_{p,m}^o = 54.4\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  de acordo com a regra de Sidgwick [74]).



**Figura 4.44.** Representação esquemática da estrutura cristalina do benzimidazol (adaptada da ref. [71], temperatura não referida).



**Figura 4.45.** Representação esquemática da estrutura cristalina do pirazol (adaptada da ref. [73], temperatura ambiente).

**Tabela 4.12.** Valores de entalpia de ligação intermolecular de hidrogénio N-H $\cdots$ N determinadas no presente trabalho.

Composto	$DH^o(\text{N-H}\cdots\text{N})$	$\langle DH^o(\text{N-H}\cdots\text{N}) \rangle^a$
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Imidazol	$21.6 \pm 0.5$	
Pirazol		$22.2 \pm 0.7$
Benzimidazol	$22.2 \pm 0.5$	
4,5-Dicloroimidazol	$19.2 \pm 0.8$	
4,5-Dicianoimidazol	$(29.2 \pm 1.0)^b$	
<b>Média</b>	$21.0 \pm 1.6$	

<sup>a</sup>Entalpia média das ligações intermoleculares de hidrogénio N-H $\cdots$ N; <sup>b</sup>valor não incluído no cálculo da média

#### 4.3.4. Conclusões

O método utilizado para estimar entalpias de ligação intermolecular de hidrogénio baseou-se na utilização de entalpias de sublimação de compostos onde se observam ligações intermoleculares de hidrogénio e de compostos onde os hidrogénios comprometidos com essas ligações são substituídos por grupos metilo. As principais aproximações utilizadas neste método prendem-se com a estimativa da contribuição do grupo metilo para o valor da entalpia de sublimação, suposta igual para todos os compostos que integra, e com a assunção de que as restantes interações de Van der Waals são semelhantes nos dois tipos de compostos.

▪ Foram estimados valores de entalpias de ligações intermoleculares de hidrogénio  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  e  $\text{N-H}\cdots\text{N}$ . Em alguns casos apenas se conseguiu determinar o valor da entalpia média das ligações de hidrogénio por molécula, não tendo sido possível determinar o valor correspondente a cada uma das ligações de hidrogénio observadas. Para os casos em que este último valor foi determinado é possível estabelecer comparação de valores de entalpias relativos àqueles três tipos de ligações de hidrogénio:

1.  $\Delta H^\circ(\text{O-H}\cdots\text{O}) = 26.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , (valor médio dos valores determinados para nove ácidos benzóicos)

2.  $\Delta H^\circ(\text{N-H}\cdots\text{N}) = 21.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , (valor médio dos valores determinados para três imidazóis)

3.  $\Delta H^\circ(\text{N-H}\cdots\text{O}) = 18.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , (valor determinado para a *N*-metilbenzamida)

4.  $\Delta H^\circ(\text{N-H}\cdots\text{O}) = 14.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , (valor determinado para o metil *p*-aminobenzoato)

▪ Os valores de entalpias de ligações intermoleculares de hidrogénio determinados para algumas benzamidas nas fases cristalina e líquida levam a concluir que, tal como acontece com as forças intermoleculares em geral, as mesmas ligações de hidrogénio são mais fortes em fase cristalina do que na correspondente fase líquida.

#### 4.4. Análise das contribuições entálpicas e entrópicas para a volatilidade

No sentido de avaliar a influência de fatores entálpicos e entrópicos na estabilidade da fase cristalina relativamente à fase gasosa, dos compostos estudados no presente trabalho, compilaram-se os valores de entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão que foram agrupados por famílias de compostos, nas tabelas 4.13 a 4.29, onde também se apresentam valores de pressões de vapor, a  $T = 298.15$  K. A contribuição das parcelas  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$  e  $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}$  para o valor de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$  pode também ser facilmente observada em figuras.

A volatilidade dos compostos estudados é maioritariamente condicionada por fatores entálpicos, que são particularmente importantes quando estão relacionados com a formação de ligações intermoleculares de hidrogénio em fase cristalina. No entanto, o factor entrópico é essencial para interpretar a diferença de volatilidades entre compostos com valores de entalpias de sublimação não muito afastados.

##### 4.4.1. Benzamidas

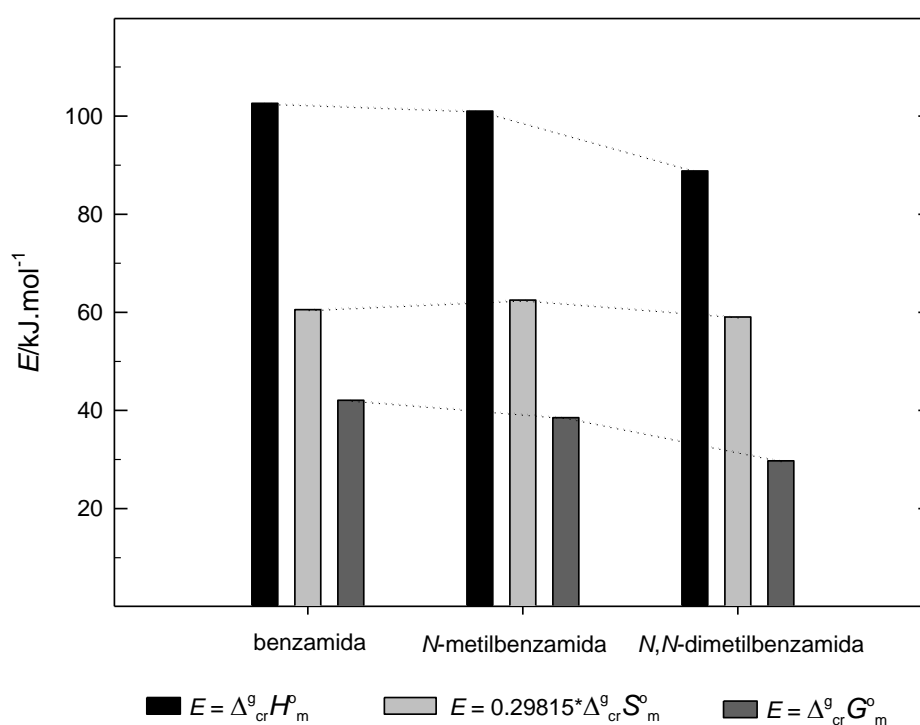
**Tabela 4.13.** Entalpias, entropias, energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^{\circ} = 0.1$  MPa) e pressões de vapor, a  $T = 298.15$  K, das benzamidas estudadas no presente trabalho

	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$p$ Pa
Benzamida	102.6 ± 0.1	203.0 ± 0.3	42.08 ± 0.02	4.2·10 <sup>-3</sup>
<i>N</i> -metilbenzamida	101.0 ± 0.2	209.6 ± 0.7	38.52 ± 0.02	1.8·10 <sup>-2</sup>
<i>N,N</i> -dimetilbenzamida	88.8 ± 0.3	198.1 ± 1.0	29.74 ± 0.01	6.2·10 <sup>-1</sup>
<i>o</i> -Fluorobenzamida	94.3 ± 0.1	196.8 ± 0.3	35.63 ± 0.01	5.7·10 <sup>-2</sup>
<i>m</i> -Fluorobenzamida	104.7 ± 0.1	208.9 ± 0.3	42.41 ± 0.02	3.7·10 <sup>-3</sup>
<i>p</i> -Fluorobenzamida	102.8 ± 0.1	199.9 ± 0.4	43.21 ± 0.03	2.7·10 <sup>-3</sup>
<i>o</i> -Metilbenzamida	106.0 ± 0.3	209.4 ± 1.0	43.56 ± 0.03	2.3·10 <sup>-3</sup>
<i>m</i> -Metilbenzamida	107.8 ± 0.6	216.2 ± 2.0	43.35 ± 0.06	2.5·10 <sup>-3</sup>
<i>p</i> -Metilbenzamida	109.7 ± 0.4	210.0 ± 1.4	47.09 ± 0.05	5.6·10 <sup>-4</sup>
<i>o</i> -Metoxibenzamida	111.3 ± 0.5	217.3 ± 1.7	46.52 ± 0.05	7.1·10 <sup>-4</sup>
<i>m</i> -Metoxibenzamida	119.7 ± 0.4	229.4 ± 1.4	51.31 ± 0.07	1.0·10 <sup>-4</sup>
<i>p</i> -Metoxibenzamida	119.1 ± 0.6	219.2 ± 2.0	53.76 ± 0.11	3.8·10 <sup>-5</sup>
<i>o</i> -Aminobenzamida	106.9 ± 0.3	204.0 ± 1.0	46.09 ± 0.03	8.4·10 <sup>-4</sup>
<i>m</i> -Aminobenzamida	128.4 ± 0.4	236.9 ± 1.6	57.78 ± 0.07	7.5·10 <sup>-6</sup>
<i>p</i> -Aminobenzamida	131.0 ± 0.4	224.3 ± 1.4	64.12 ± 0.10	5.9·10 <sup>-7</sup>

#### 4.4.1.1. Benzamida, *N*-metilbenzamida e *N,N*-dimetilbenzamida

**Tabela 4.14.** Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a  $T = 298.15$  K, da benzamida, *N*-metilbenzamida e *N,N*-dimetilbenzamida

	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$	$T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Benzamida	$102.6 \pm 0.1$	$203.0 \pm 0.3$	$60.52 \pm 0.09$	$42.08 \pm 0.02$
<i>N</i> -metilbenzamida	$101.0 \pm 0.2$	$209.6 \pm 0.7$	$62.49 \pm 0.21$	$38.51 \pm 0.02$
<i>N,N</i> -dimetilbenzamida	$88.8 \pm 0.3$	$198.1 \pm 1.0$	$59.06 \pm 0.30$	$29.74 \pm 0.01$



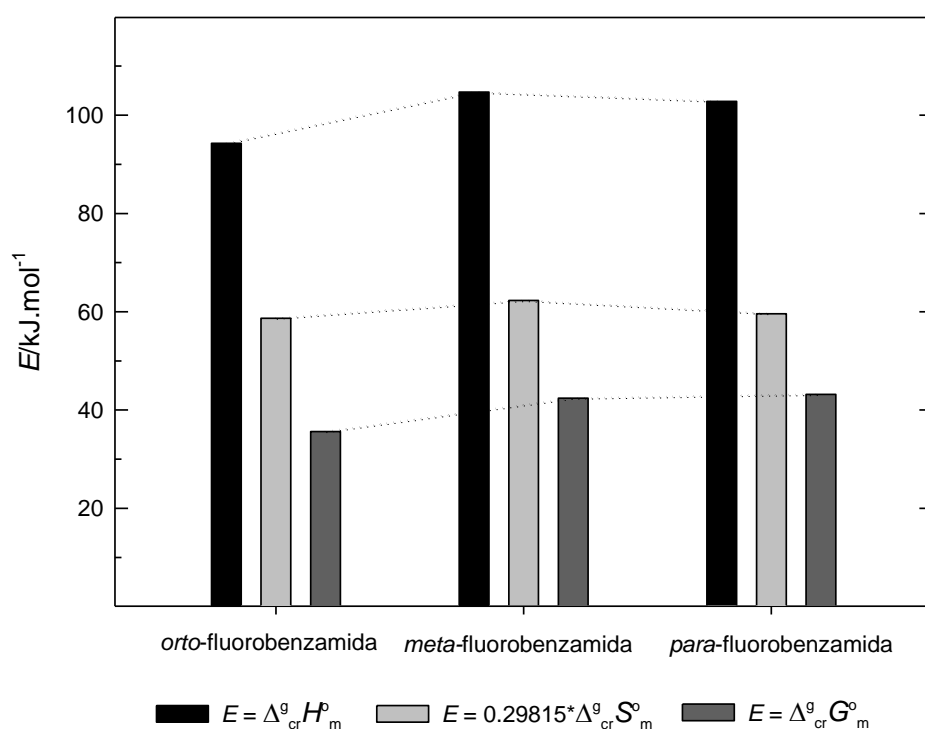
**Figura 4.46.** Relação entre  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ ,  $T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$  da benzamida, *N*-metilbenzamida e *N,N*-dimetilbenzamida.

Os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$  permitem ordenar estes três compostos de acordo com a sua volatilidade: benzamida < *N*-metilbenzamida < *N,N*-dimetilbenzamida. A maior estabilidade dos cristais da benzamida, relativamente à *N,N*-dimetilbenzamida, deve-se principalmente a contribuições entálpicas, uma vez que os valores de  $T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$  para estes compostos são semelhantes. A diferença entre os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$  reflete a existência de ligações de hidrogénio intermoleculares na benzamida (duas por molécula) e a ausência destas ligações nos cristais da *N,N*-dimetilbenzamida. A ligeira diferença de volatilidades entre a benzamida e a *N*-metilbenzamida parece ser consequência dos dois fatores, entrópicos e entálpicos, uma vez que ambos favorecem a superior volatilidade do segundo.

#### 4.4.1.2. Isómeros da fluorobenzamida

**Tabela 4.15.** Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a  $T = 298.15$  K, dos isómeros da fluorobenzamida

	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$	$T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
<i>o</i> -Fluorobenzamida	$94.3 \pm 0.1$	$196.8 \pm 0.3$	$58.68 \pm 0.09$	$35.63 \pm 0.01$
<i>m</i> -Fluorobenzamida	$104.7 \pm 0.1$	$208.9 \pm 0.3$	$62.28 \pm 0.09$	$42.41 \pm 0.02$
<i>p</i> -Fluorobenzamida	$102.8 \pm 0.1$	$199.9 \pm 0.4$	$59.60 \pm 0.12$	$43.21 \pm 0.03$



**Figura 4.47.** Relação entre  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ ,  $T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$  dos isómeros da fluorobenzamida.

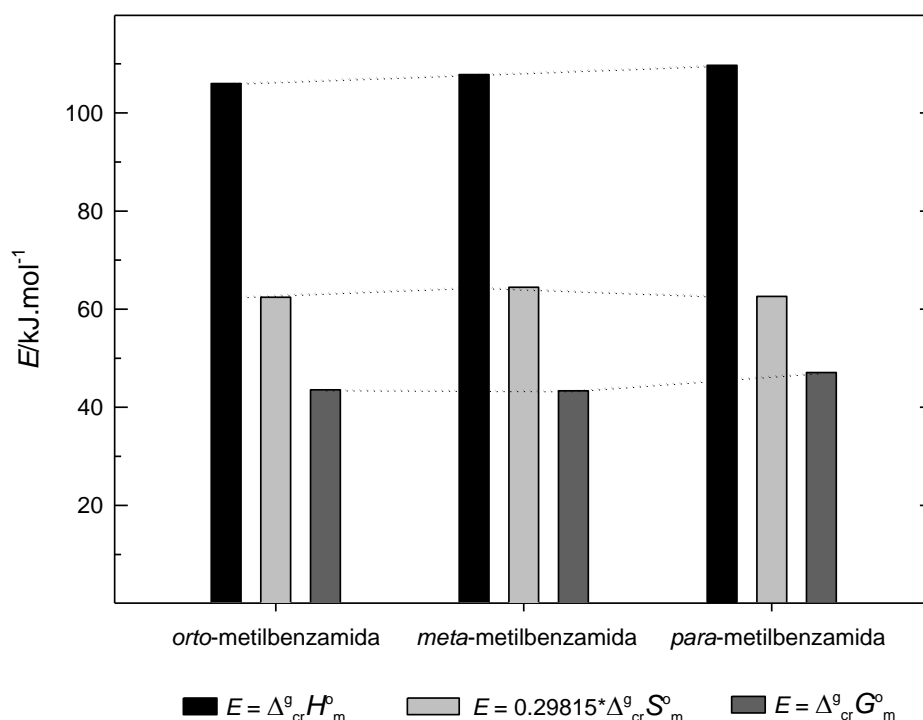
De acordo com os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$  dos três isómeros da fluorobenzamida, a sua volatilidade pode ser ordenada da seguinte forma: *para* < *meta* < *orto*, embora a volatilidade dos isómeros *meta* e *para* seja muito semelhante.

A maior volatilidade do isómero *orto* fica a dever-se, essencialmente, ao valor substancialmente menor da entalpia de sublimação deste isómero, que reflete a formação de uma ligação intramolecular N-H...F nos seus cristais.

#### 4.4.1.3. Isómeros da metilbenzamida

**Tabela 4.16.** Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a  $T = 298.15$  K, dos isómeros da metilbenzamida

	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$ kJ·mol <sup>-1</sup>
<i>o</i> -Metilbenzamida	106.0 ± 0.3	209.4 ± 1.0	62.43 ± 0.30	43.56 ± 0.03
<i>m</i> -Metilbenzamida	107.8 ± 0.6	216.2 ± 2.0	64.46 ± 0.60	43.35 ± 0.06
<i>p</i> -Metilbenzamida	109.7 ± 0.4	210.0 ± 1.4	62.61 ± 0.42	47.09 ± 0.05



**Figura 4.48.** Relação entre  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ ,  $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$  dos isómeros da metilbenzamida.

De acordo com a sua volatilidade os isómeros da metilbenzamida podem ser ordenados da seguinte forma: *para* < *meta* ≈ *orto*.

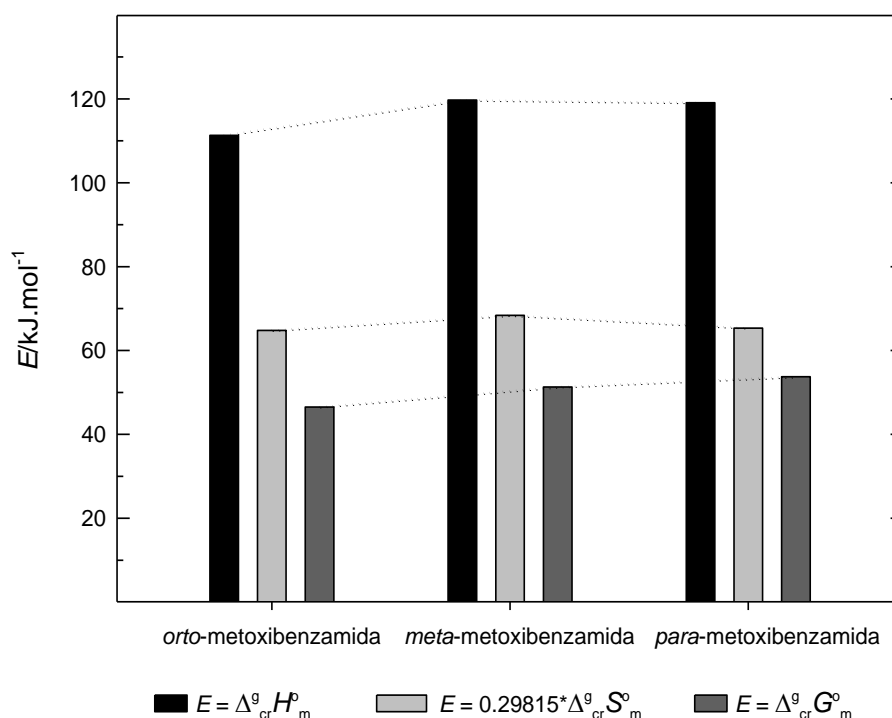
A maior influência da contribuição entálpica para a volatilidade do isómero *meta*, relativamente ao isómero *orto*, é compensada por um valor superior da parcela  $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$ , levando a que as volatilidades dos dois isómeros sejam semelhantes. A menor volatilidade do isómero *para* deve-se, essencialmente, à maior contribuição entálpica.



#### 4.4.1.4. Isómeros da metoxibenzamida

**Tabela 4.17.** Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a  $T = 298.15$  K, dos isómeros da metoxibenzamida

	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}$ kJ·mol <sup>-1</sup>
<i>o</i> -Metoxibenzamida	111.3 ± 0.5	217.3 ± 1.7	64.79 ± 0.51	46.52 ± 0.05
<i>m</i> -Metoxibenzamida	119.7 ± 0.4	229.4 ± 1.4	68.40 ± 0.42	51.31 ± 0.07
<i>p</i> -Metoxibenzamida	119.1 ± 0.6	219.2 ± 2.0	65.35 ± 0.60	53.76 ± 0.11



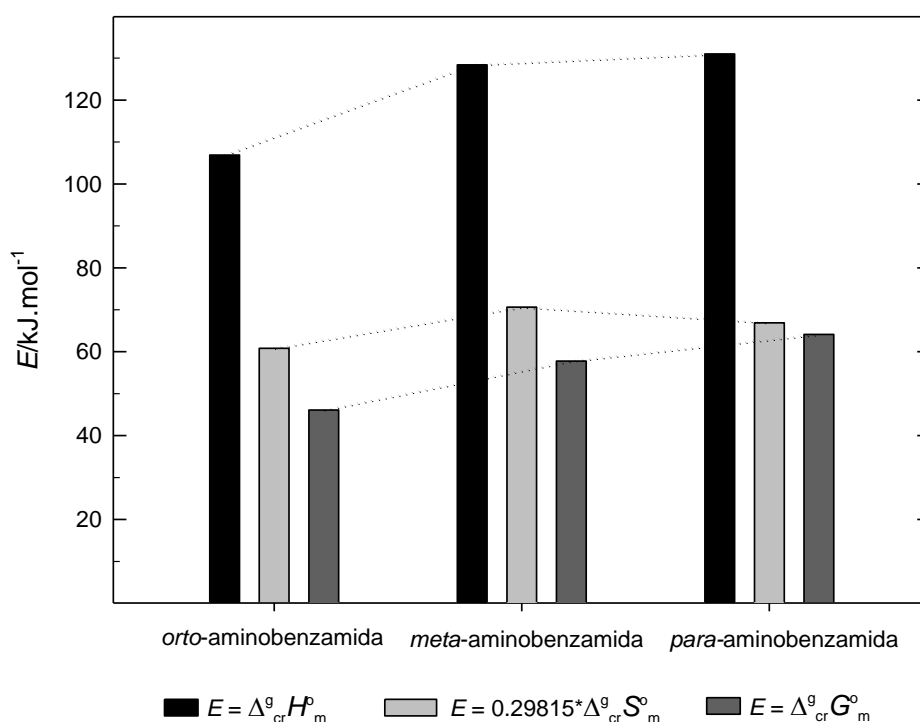
**Figura 4.49.** Relação entre  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ ,  $T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}$  dos isómeros da metoxibenzamida.

Dos valores da energia de Gibbs molar de sublimação padrão dos três isómeros decorre a seguinte ordem de volatilidade: *para* < *meta* < *orto*. A maior volatilidade do isómero *orto* é uma consequência da ligação intramolecular de hidrogénio N–H···O, que se estabelece entre os grupos amino (da carboxamida) e metoxi, contribuindo para um valor inferior de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  e, consequentemente, para uma volatilidade superior à dos cristais dos outros isómeros. Tendo os isómeros *meta* e *para* entalpias de sublimação semelhantes, a diferenciação da sua volatilidade está sobretudo ligada à maior entropia de sublimação do isómero *meta*.

#### 4.4.1.5. Isómeros da aminobenzamida

**Tabela 4.18.** Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a  $T = 298.15$  K, dos isómeros da aminobenzamida

	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}$ kJ·mol <sup>-1</sup>
<i>o</i> -Aminobenzamida	106.9 ± 0.3	204.0 ± 1.0	60.82 ± 0.30	46.09 ± 0.03
<i>m</i> -Aminobenzamida	128.4 ± 0.4	236.9 ± 1.6	70.63 ± 0.48	57.78 ± 0.07
<i>p</i> -Aminobenzamida	131.0 ± 0.4	224.3 ± 1.4	66.88 ± 0.42	64.12 ± 0.10



**Figura 4.50.** Relação entre  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ ,  $T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}$  dos isómeros da aminobenzamida.

Os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}$  dos isómeros *orto*, *meta* e *para* da aminobenzamida permitem seriar da seguinte forma a volatilidade destes compostos: *para* < *meta* < *orto*.

A maior volatilidade do isómero *orto* reflete a presença de uma ligação de hidrogénio intramolecular N–H···O, em fase cristalina, que se estabelece entre o grupo amino substituinte, em posição *orto*, e o grupo carbonilo da carboxamida. O consequente enfraquecimento das interações intermoleculares traduz-se num valor de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  significativamente menor para este isómero. A volatilidade do isómero *para* é menor que a do isómero *meta* devido essencialmente ao fator entrópico. Sendo a entropia em fase gasosa semelhante nos dois isómeros as diferenças encontradas na

entropia de sublimação devem-se à diferença de entropia em fase cristalina, que é cerca de  $10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  menor no isómero *meta* (tabelas 3.42 e 3.49).

#### 4.4.2. Metil benzoatos

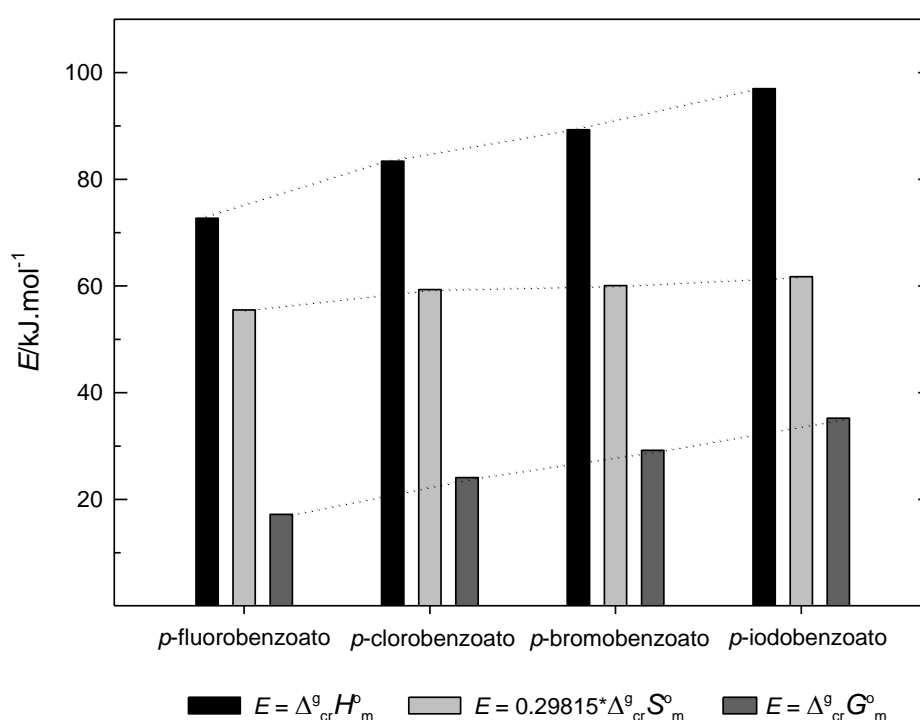
**Tabela 4.19.** Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ ), a  $T = 298.15 \text{ K}$ , dos metil benzoatos estudados no presente trabalho

	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$	$p$
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa
Metil <i>p</i> -halobenzoatos				
Metil <i>p</i> -fluorobenzoato (l)	$72.7 \pm 0.2$	$186.2 \pm 0.7$	$17.22 \pm 0.01$	96.20
Metil <i>p</i> -clorobenzoato	$83.4 \pm 0.1$	$199.0 \pm 0.3$	$24.08 \pm 0.01$	6.04
Metil <i>p</i> -bromobenzoato	$89.3 \pm 0.2$	$201.5 \pm 0.7$	$29.22 \pm 0.01$	$7.6\cdot 10^{-1}$
Metil <i>p</i> -iodobenzoato	$97.0 \pm 0.4$	$207.1 \pm 1.3$	$35.24 \pm 0.03$	$7.0\cdot 10^{-2}$
Metil <i>p</i> -R-benzoatos (R = CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> , CN, OH)				
Metil <i>p</i> -metilbenzoato	$80.2 \pm 0.1$	$194.7 \pm 0.3$	$22.14 \pm 0.01$	13.22
Metil <i>p</i> -metoxibenzoato	$87.9 \pm 0.2$	$198.3 \pm 0.7$	$28.78 \pm 0.02$	$9.1\cdot 10^{-1}$
Metil <i>p</i> -cianobenzoato	$89.8 \pm 0.7$	$196.2 \pm 2.3$	$31.30 \pm 0.01$	$3.3\cdot 10^{-1}$
Metil <i>p</i> -hidroxibenzoato	$108.3 \pm 0.1$	$218.2 \pm 0.3$	$43.24 \pm 0.02$	$2.7\cdot 10^{-3}$
Metil amino, metil <i>p</i> -metilamino e metil <i>p</i> -dimetilamino benzoatos				
Metil <i>o</i> -aminobenzoato (l)	$85.7 \pm 0.1$	$198.2 \pm 0.5$	$26.60 \pm 0.10$	2.19
Metil <i>m</i> -aminobenzoato	$94.6 \pm 0.1$	$201.7 \pm 0.3$	$34.47 \pm 0.01$	$9.0\cdot 10^{-2}$
Metil <i>p</i> -aminobenzoato	$103.4 \pm 0.2$	$210.0 \pm 0.7$	$40.72 \pm 0.02$	$7.4\cdot 10^{-3}$
Metil <i>p</i> -(metilamino)benzoato	$107.2 \pm 0.3$	$221.4 \pm 1.0$	$41.18 \pm 0.04$	$6.1\cdot 10^{-3}$
Metil <i>p</i> -(dimetilamino)benzoato	$100.9 \pm 0.2$	$208.0 \pm 0.7$	$38.87 \pm 0.03$	$2.0\cdot 10^{-2}$

#### 4.4.2.1. Metil *p*-halobenzoatos

**Tabela 4.20.** Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a  $T = 298.15$  K, dos compostos metil *p*-halobenzoatos

	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$ kJ·mol <sup>-1</sup>
Metil <i>p</i> -fluorobenzoato	72.7 ± 0.2	186.2 ± 0.7	55.52 ± 0.21	17.22 ± 0.01
Metil <i>p</i> -clorobenzoato	83.4 ± 0.1	199.0 ± 0.3	59.33 ± 0.09	24.08 ± 0.01
Metil <i>p</i> -bromobenzoato	89.3 ± 0.2	201.5 ± 0.7	60.08 ± 0.21	29.22 ± 0.01
Metil <i>p</i> -iodobenzoato	97.0 ± 0.4	207.1 ± 1.3	61.75 ± 0.39	35.24 ± 0.03



**Figura 4.51.** Relação entre  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ ,  $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$  dos compostos metil *p*-halobenzoatos estudados neste trabalho.

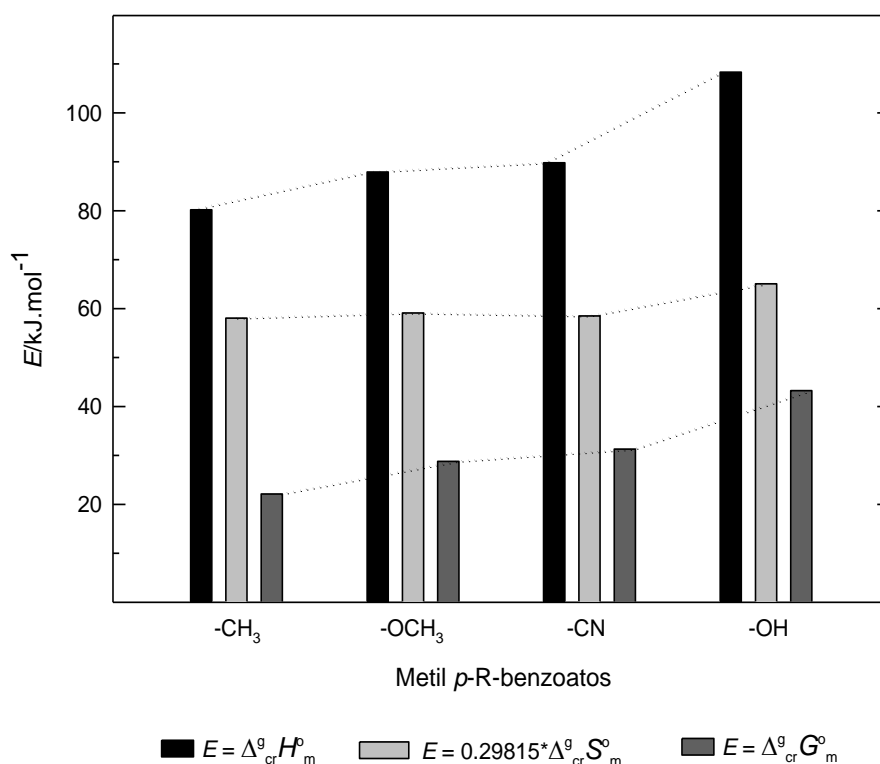
Os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$  dos quatro compostos metil *p*-halobenzoatos, estudados neste trabalho, permitem ordenar a sua volatilidade do seguinte modo: metil *p*-iodobenzoato < metil *p*-bromobenzoato < metil *p*-clorobenzoato < metil *p*-fluorobenzoato. Como se referiu anteriormente, os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$  e de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$  destes compostos aumentam regularmente com o volume do halogéneo substituinte.

Uma vez que os valores da entropia de sublimação dos quatro compostos são relativamente próximos, a volatilidade destes *p*-halobenzoatos é condicionada, essencialmente, pelas contribuições entálpicas.

#### 4.4.2.2. Metil *p*-R-benzoatos (R = CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, CN, OH)

**Tabela 4.21.** Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a  $T = 298.15$  K, dos compostos metil *p*-R-benzoatos (R = CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, CN, OH)

	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$	$T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Metil <i>p</i> -metilbenzoato	$80.2 \pm 0.1$	$194.7 \pm 0.3$	$58.05 \pm 0.09$	$22.14 \pm 0.01$
Metil <i>p</i> -metoxibenzoato	$87.9 \pm 0.2$	$198.3 \pm 0.7$	$59.12 \pm 0.21$	$28.78 \pm 0.02$
Metil <i>p</i> -cianobenzoato	$89.8 \pm 0.7$	$196.2 \pm 2.3$	$58.50 \pm 0.69$	$31.30 \pm 0.01$
Metil <i>p</i> -hidroxibenzoato	$108.3 \pm 0.1$	$218.2 \pm 0.3$	$65.06 \pm 0.09$	$43.24 \pm 0.02$



**Figura 4.52.** Relação entre  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ ,  $T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$  dos compostos metil *p*-R-benzoatos (R = CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, CN e OH) estudados neste trabalho.

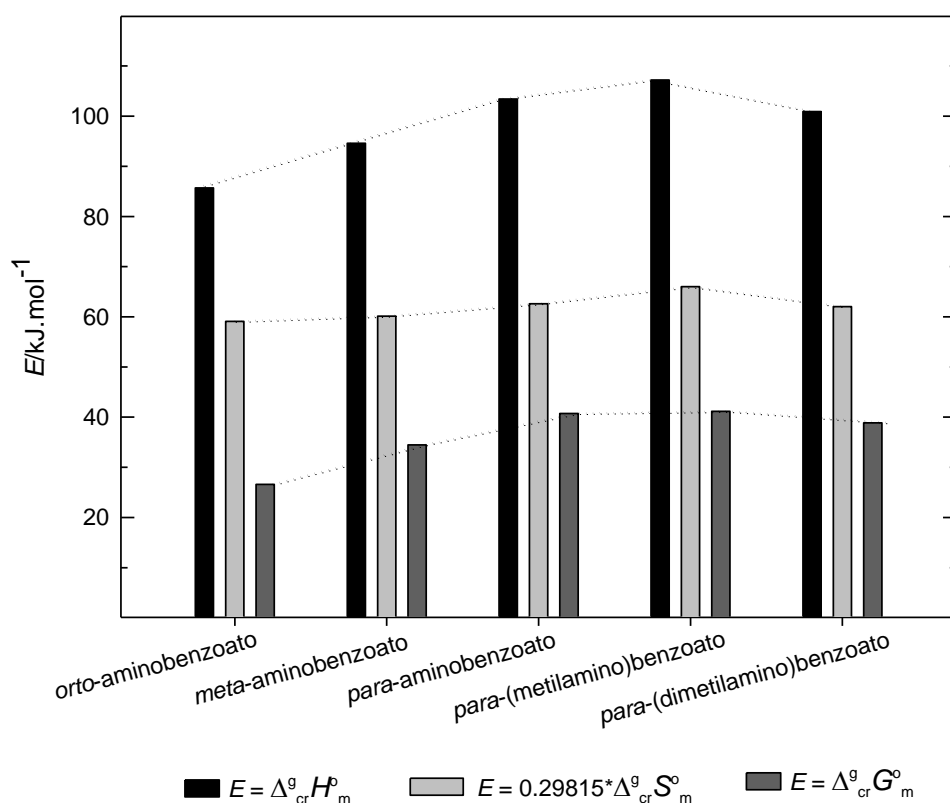
Os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$  possibilitam a seguinte ordenação de volatilidade: metil *p*-hidroxibenzoato < metil *p*-cianobenzoato < metil *p*-metoxibenzoato < metil *p*-metilbenzoato. A menor volatilidade e, consequentemente, maior estabilidade do metil *p*-hidroxibenzoato, em fase cristalina, deve-se principalmente ao elevado valor da

contribuição entálpica, que fica a dever-se à formação de uma ligação intermolecular de hidrogénio O-H...O (uma por molécula) nos cristais deste composto. A maior volatilidade do composto metil *p*-metilbenzoato deve-se também, sobretudo, à contribuição entálpica, que é a mais fraca dos quatro metil-*p*-R-benzoatos analisados.

#### 4.4.2.3. Metil amino, metil *p*-metilamino e metil *p*-dimetilamino benzoatos

**Tabela 4.22.** Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a  $T = 298.15$  K, dos compostos metil amino, metil *p*-metilamino e metil *p*-dimetilamino benzoatos

	$\Delta_{cr}^g H_m^o$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{cr}^g S_m^o$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$T \Delta_{cr}^g S_m^o$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{cr}^g G_m^o$ kJ·mol <sup>-1</sup>
Metil <i>o</i> -aminobenzoato (l)	85.7 ± 0.1	198.2 ± 0.4	59.09 ± 0.12	26.60 ± 0.10
Metil <i>m</i> -aminobenzoato	94.6 ± 0.1	201.7 ± 0.3	60.14 ± 0.09	34.47 ± 0.01
Metil <i>p</i> -aminobenzoato	103.4 ± 0.2	210.0 ± 0.7	62.61 ± 0.21	40.72 ± 0.02
Metil <i>p</i> -(metilamino)benzoato	107.2 ± 0.3	221.4 ± 1.0	66.01 ± 0.30	41.18 ± 0.04
Metil <i>p</i> -(dimetilamino)benzoato	100.9 ± 0.2	208.0 ± 0.7	62.02 ± 0.21	38.87 ± 0.03



**Figura 4.53.** Relação entre  $\Delta_{cr}^g H_m^o$ ,  $T \Delta_{cr}^g S_m^o$  e  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  dos compostos metil amino, metil *p*-metilamino e metil *p*-dimetilamino benzoatos

A volatilidade destes compostos segue a seguinte ordem: metil *p*-(metilamino)benzoato  $\approx$  metil *p*-aminobenzoato < metil *p*-(dimetilamino)benzoato < metil *m*-aminobenzoato < metil *o*-aminobenzoato.

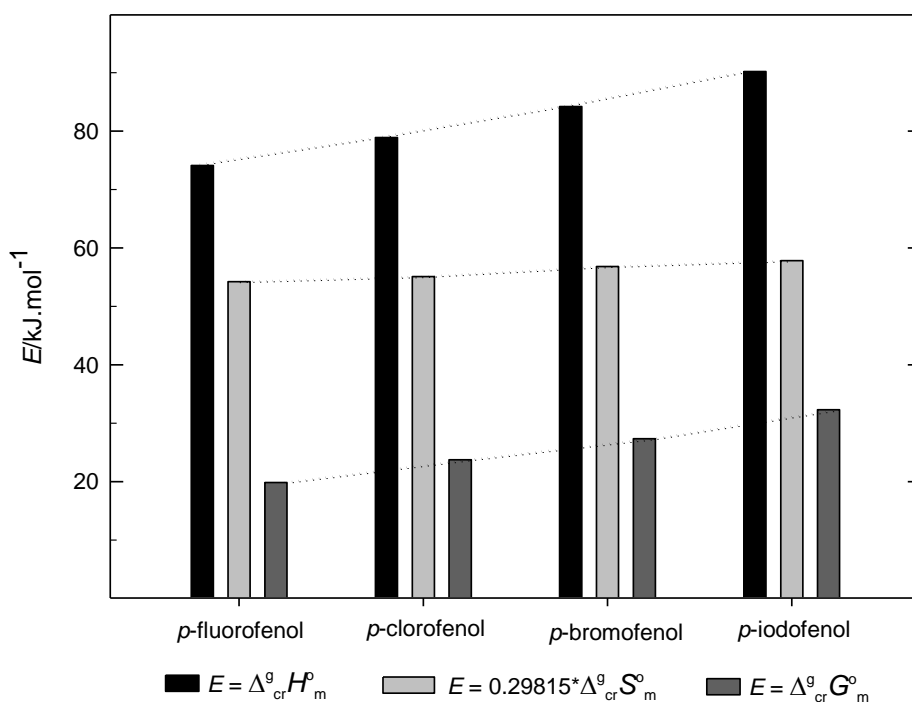
Como foi referido na secção 4.3.1. a informação cristalográfica, disponível na literatura, revela a existência de uma ligação intermolecular de hidrogénio N-H $\cdots$ O, para o composto metil *p*-aminobenzoato, que explica a sua menor volatilidade devido a fatores essencialmente entálpicos. Uma vez que o metil *p*-(metilamino)benzoato apresenta uma volatilidade semelhante à do metil *p*-aminobenzoato, admite-se também a formação de uma ligação intermolecular de hidrogénio N-H $\cdots$ O, embora não tenham sido encontrados na literatura dados cristalográficos relativos ao primeiro destes compostos. A volatilidade, não muito diferente, do composto metil *p*-(dimetilamino)benzoato fica essencialmente a dever-se também à influência da contribuição entálpica, em consequência da contribuição para as forças de Van der Waals do maior número de grupos metilo.

O composto metil *orto*-aminobenzoato apresenta uma maior volatilidade devido à fraca contribuição entálpica que será, provavelmente, uma consequência de uma ligação intramolecular entre o grupo amino em posição *orto* e o grupo carbonilo (que não pode, no entanto, ser confirmada por falta de informação cristalográfica).

#### 4.4.3. *p*-Halofenóis

**Tabela 4.23.** Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a  $T = 298.15$  K, dos *p*-halofenóis

	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$	$T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
<i>p</i> -Fluorofenol	$74.1 \pm 0.1$	$182.0 \pm 0.3$	$54.26 \pm 0.09$	$19.85 \pm 0.01$
<i>p</i> -Clorofenol	$78.9 \pm 0.1$	$184.9 \pm 0.3$	$55.13 \pm 0.09$	$23.76 \pm 0.01$
<i>p</i> -Bromofenol	$84.2 \pm 0.1$	$190.7 \pm 0.3$	$56.86 \pm 0.09$	$27.34 \pm 0.01$
<i>p</i> -Iodofenol	$90.2 \pm 0.2$	$194.1 \pm 0.3$	$57.87 \pm 0.09$	$32.32 \pm 0.01$



**Figura 4.54.** Relação entre  $\Delta_{cr}^g H_m^o$ ,  $T \Delta_{cr}^g S_m^o$  e  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  dos *p*-halofenóis estudados neste trabalho.

Os valores de  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  dos *p*-halofenóis estudados definem a seguinte ordem de volatilidades: *p*-iodofenol < *p*-bromofenol < *p*-clorofenol < *p*-fluorofenol.

Tal como acontece para os metil *p*-halobenzoatos, os valores de entalpia e energia de Gibbs de sublimação dos halofenóis estudados aumentam regularmente com o volume do halogéneo substituinte, conforme foi discutido na secção 4.2.1.1. A diferente volatilidade dos *p*-halofenóis fica a dever-se, principalmente, às contribuições entálpicas, uma vez que os valores de entropia de sublimação são muito próximos.



#### 4.4.4. Ácidos aminobenzóicos substituídos

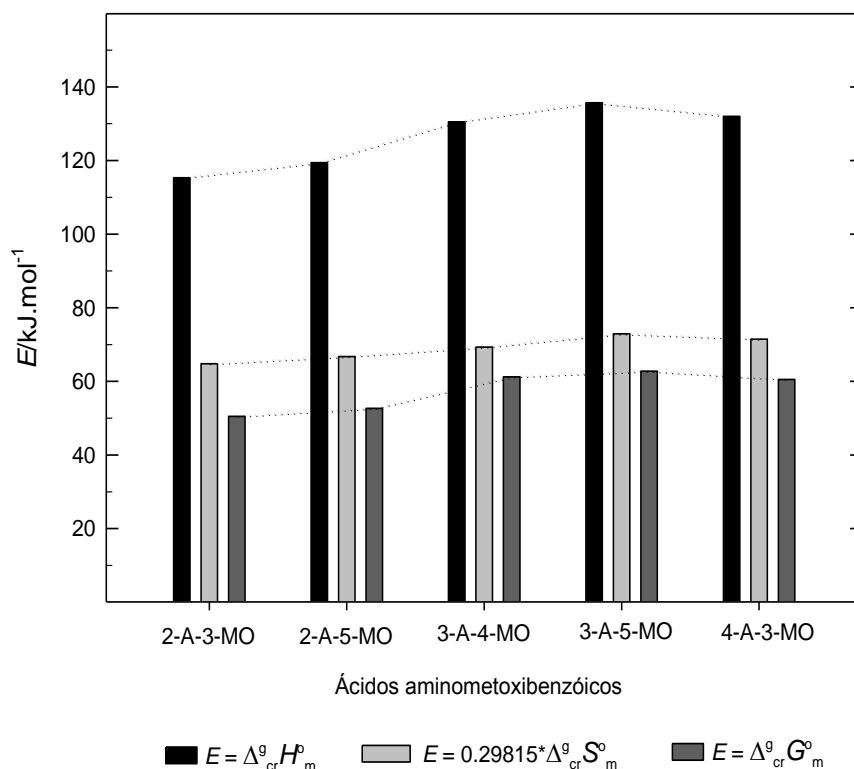
**Tabela 4.24.** Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ), a  $T = 298.15 \text{ K}$ , dos ácidos aminometoxibenzóicos e aminonitrobenzóicos estudados no presente trabalho

	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^0$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0$	$p$
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa
Ácidos aminometoxibenzóicos				
Ácido 2-amino-3-metoxibenzóico (2-A-3-MO)	$115.3 \pm 0.6$	$217.3 \pm 2.0$	$50.50 \pm 0.09$	$1.4\cdot 10^{-4}$
Ácido 2-amino-5-metoxibenzóico (2-A-5-MO)	$119.4 \pm 0.7$	$223.8 \pm 2.4$	$52.67 \pm 0.12$	$5.9\cdot 10^{-5}$
Ácido 3-amino-4-metoxibenzóico (3-A-4-MO)	$130.5 \pm 0.4$	$232.4 \pm 1.4$	$61.22 \pm 0.10$	$1.9\cdot 10^{-6}$
Ácido 3-amino-5-metoxibenzóico (3-A-5-MO)	$135.7 \pm 0.7$	$244.5 \pm 2.4$	$62.79 \pm 0.18$	$10\cdot 10^{-7}$
Ácido 4-amino-3-metoxibenzóico (4-A-3-MO)	$132.0 \pm 0.9$	$239.8 \pm 3.1$	$60.51 \pm 0.20$	$2.5\cdot 10^{-6}$
Ácidos aminonitrobenzóicos				
Ácido 2-amino-5-nitrobenzóico (2-A-5-N)	$130.0 \pm 0.4$	$230.5 \pm 1.4$	$61.27 \pm 0.08$	$1.8\cdot 10^{-6}$
Ácido 3-amino-5-nitrobenzóico (3-A-5-N)	$136.2 \pm 0.4$	$224.7 \pm 1.4$	$69.04 \pm 0.10$	$8.0\cdot 10^{-8}$
Ácido 4-amino-3-nitrobenzóico (4-A-3-N)	$141.0 \pm 0.4$	$227.2 \pm 3.4$	$73.25 \pm 0.10$	$1.5\cdot 10^{-8}$

##### 4.4.4.1. Ácidos aminometoxibenzóicos

**Tabela 4.25.** Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a  $T = 298.15 \text{ K}$ , dos isômeros do ácido aminometoxibenzóico estudados no presente trabalho

	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^0$	$T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^0$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0$
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
2-A-3-MO	$115.3 \pm 0.6$	$217.3 \pm 2.0$	$64.79 \pm 0.60$	$50.50 \pm 0.09$
2-A-5-MO	$119.4 \pm 0.7$	$223.8 \pm 2.4$	$66.73 \pm 0.72$	$52.67 \pm 0.12$
3-A-4-MO	$130.5 \pm 0.4$	$232.4 \pm 1.4$	$69.29 \pm 0.42$	$61.22 \pm 0.10$
3-A-5-MO	$135.7 \pm 0.7$	$244.5 \pm 2.4$	$72.90 \pm 0.72$	$62.79 \pm 0.18$
4-A-3-MO	$132.0 \pm 0.9$	$239.8 \pm 3.1$	$71.50 \pm 0.92$	$60.51 \pm 0.20$



**Figura 4.55.** Relação entre  $\Delta_{cr}^g H_m^o$ ,  $T \Delta_{cr}^g S_m^o$  e  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  dos ácidos aminometoxibenzóicos estudados neste trabalho.

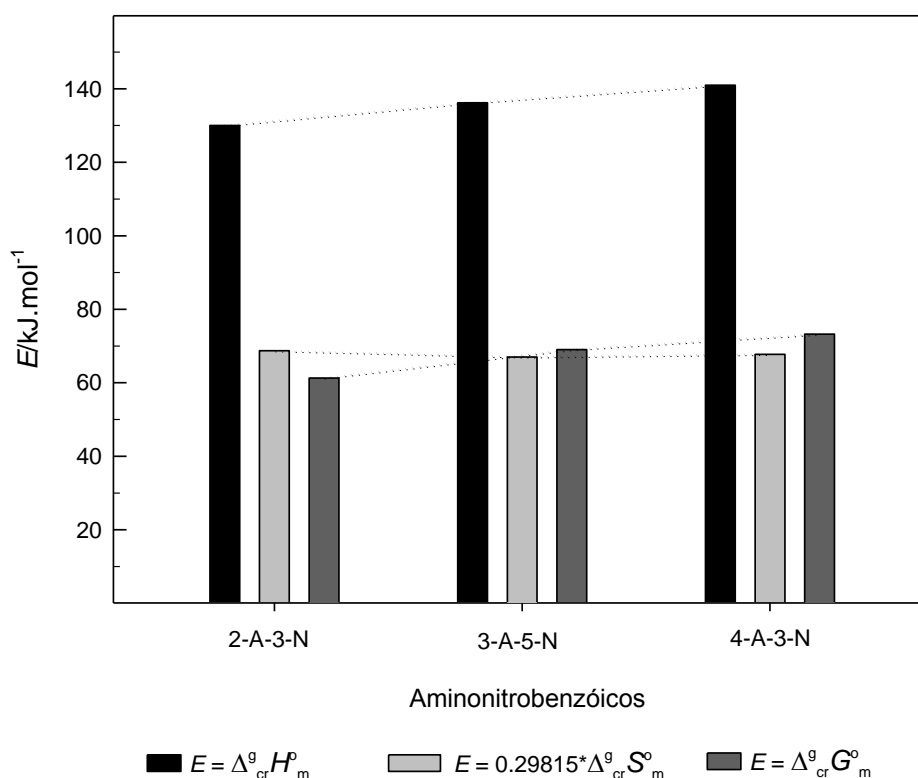
De acordo com os valores de  $\Delta_{cr}^g G_m^o$ , a volatilidade dos cinco isómeros do ácido aminometoxibenzóico está assim ordenada: 3-amino-5-metoxibenzóico  $\approx$  3-amino-4-metoxibenzóico  $\approx$  4-amino-3-metoxibenzóico < 2-amino-5-metoxibenzóico  $\approx$  2-amino-3-metoxibenzóico.

Não foi encontrada na literatura informação cristalográfica sobre qualquer destes isómeros. No entanto, tratando-se de ácidos benzóicos substituídos, apresentam certamente ligações intermoleculares de hidrogénio O-H $\cdots$ O. Com exceção dos dois isómeros em que o grupo amino ocupa a posição *orto* relativamente ao grupo carboxílico, a volatilidade dos outros três isómeros é semelhante. A maior volatilidade daqueles dois isómeros parece ficar a dever-se à formação de ligações intramoleculares N-H $\cdots$ O (detetada em fase gasosa, através de cálculos computacionais [1]) que enfraquecem as ligações intermoleculares estabelecidas, com a consequente diminuição da contribuição entálpica para a estabilidade da fase cristalina.

#### 4.4.4.2. Ácidos aminonitrobenzóicos

**Tabela 4.26.** Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a  $T = 298.15$  K, dos isómeros do ácido aminonitrobenzóico estudados no presente trabalho

	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$	$T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2-A-5-N	$130.0 \pm 0.4$	$230.5 \pm 1.4$	$68.72 \pm 0.42$	$61.27 \pm 0.08$
3-A-5-N	$136.2 \pm 0.4$	$224.7 \pm 1.4$	$66.99 \pm 0.42$	$69.04 \pm 0.10$
4-A-3-N	$141.0 \pm 0.4$	$227.2 \pm 3.4$	$67.74 \pm 1.01$	$73.25 \pm 0.10$



**Figura 4.56.** Relação entre  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ ,  $T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$  dos ácidos aminonitrobenzóicos estudados neste trabalho.

Os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$  permitem ordenar a volatilidade destes três isómeros do seguinte modo: 2-amino-5-nitrobenzóico < 3-amino-5-nitrobenzóico < 4-amino-3-nitrobenzóico. Não foi encontrada na literatura informação sobre as estruturas cristalinas de qualquer destes compostos, mas presume-se que apresentem ligações intermoleculares de hidrogénio O–H...O. A menor volatilidade do isómero 2-amino-5-nitrobenzóico poderá ficar a dever-se à formação de uma ligação de hidrogénio intramolecular, em fase cristalina, entre os grupos amino e carboxílico (que não pode, no entanto, ser confirmada por falta de informação cristalográfica).

#### 4.4.5. Compostos heterocíclicos azotados

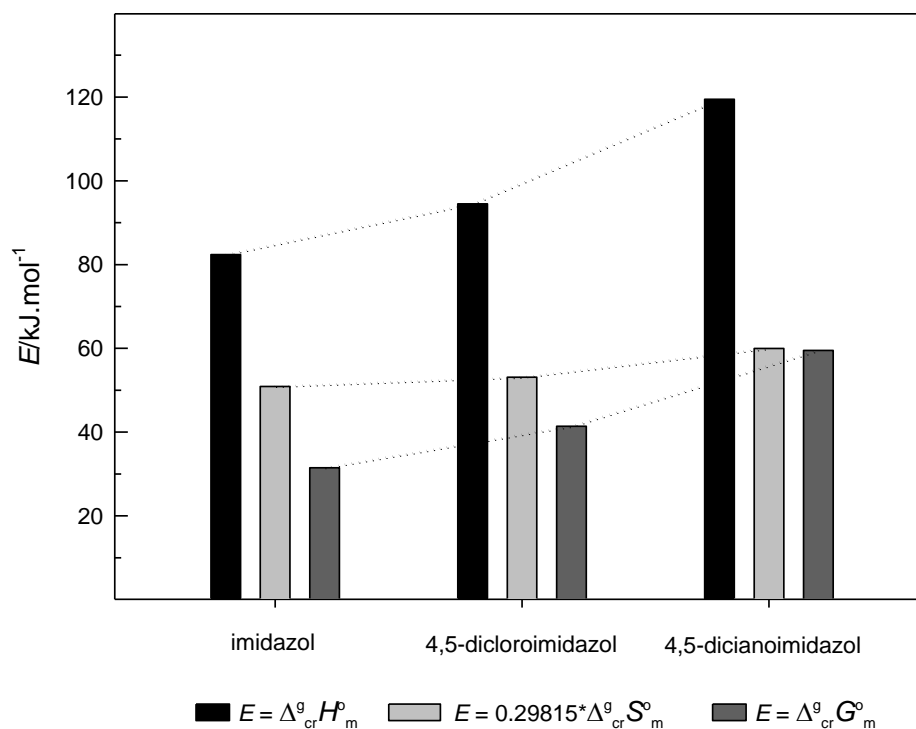
**Tabela 4.27.** Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^\circ = 0.1$  MPa), a  $T = 298.15$  K, dos compostos heterocíclicos azotados estudados no presente trabalho

	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$p$ Pa
Imidazol	82.4 ± 0.1	170.8 ± 0.3	31.49 ± 0.01	3.0·10 <sup>-3</sup>
1-Metilimidazol	66.9 ± 0.5	168.2 ± 1.6	16.80 ± 0.01	114.0
4,5-Dicloroimidazol	94.5 ± 0.8	178.1 ± 2.6	41.41 ± 0.01	5.6·10 <sup>-3</sup>
4,5-Dicloro-1-metilimidazol	81.4 ± 0.1	180.7 ± 0.3	27.52 ± 0.01	1.51
4,5-Dicianoimidazol	119.5 ± 0.9	201.2 ± 3.0	59.51 ± 0.01	3.8·10 <sup>-6</sup>
4,5-Diciano-1-metilimidazol	96.4 ± 0.5	180.7 ± 1.7	42.49 ± 0.01	3.6·10 <sup>-3</sup>
1-Metilbenzimidazol	86.1 ± 0.2	179.0 ± 0.7	32.72 ± 0.01	1.9·10 <sup>-1</sup>
Nicotinamida	113.3 ± 0.1	216.7 ± 0.5	48.70 ± 0.1	2.9·10 <sup>-4</sup>
<i>N,N</i> - dimetilnicotinamida	93.0 ± 0.2	200.6 ± 1.7	33.3 ± 0.1	1.5·10 <sup>-1</sup>

##### 4.4.5.1. Compostos derivados do imidazol

**Tabela 4.28.** Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a  $T = 298.15$  K, dos compostos derivados do imidazol estudados no presente trabalho.

	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$ kJ·mol <sup>-1</sup>
Imidazol	82.4 ± 0.1	170.8 ± 0.3	50.92 ± 0.09	31.49 ± 0.01
4,5-Dicloroimidazol	94.5 ± 0.8	178.1 ± 2.6	53.10 ± 0.78	41.41 ± 0.01
4,5-Dicianoimidazol	119.5 ± 0.9	201.2 ± 3.0	59.99 ± 0.89	59.51 ± 0.01



**Figura 4.57.** Relação entre  $\Delta_{cr}^g H_m^o$ ,  $T\Delta_{cr}^g S_m^o$  e  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  do imidazol, 4,5-dicloroimidazol e 4,5-dicianoimidazol estudados neste trabalho.

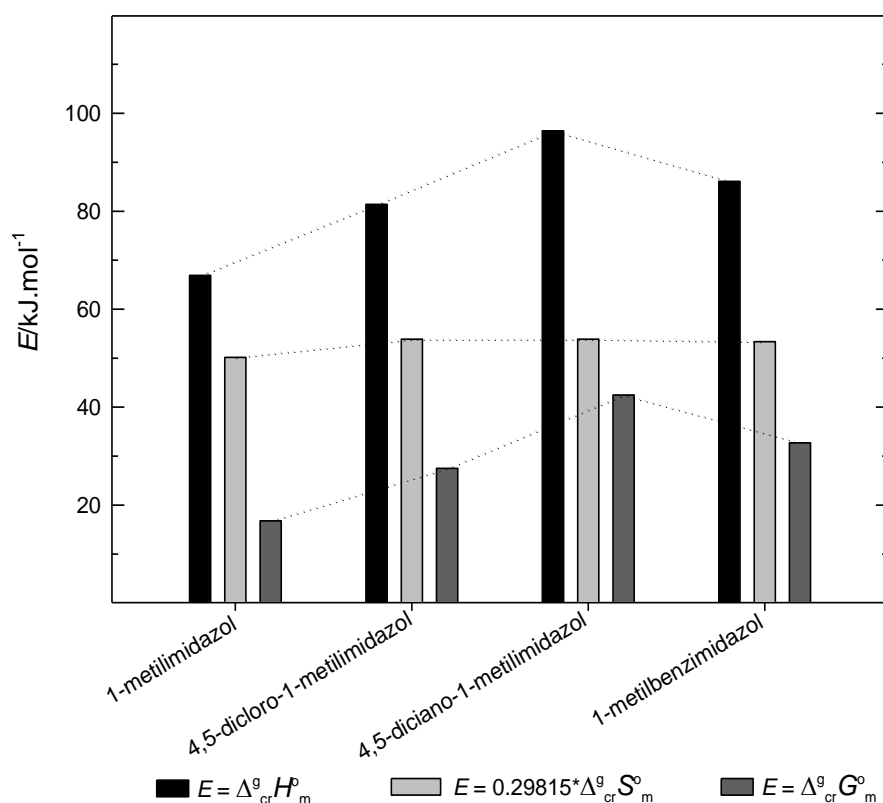
A volatilidade do imidazol e destes seus derivados está assim ordenada: 4,5-dicianoimidazol < 4,5-dicloroimidazol < imidazol.

A figura 4.57 permite visualizar facilmente a diferença significativa entre os valores de entalpia de sublimação dos três compostos e a sua relação direta com a volatilidade destes compostos.

#### 4.4.5.2. Compostos derivados do 1-metilimidazol

**Tabela 4.29.** Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a  $T = 298.15$  K, dos compostos derivados do 1-metilimidazol estudados no presente trabalho

	$\Delta_{cr}^g H_m^o$	$\Delta_{cr}^g S_m^o$	$T\Delta_{cr}^g S_m^o$	$\Delta_{cr}^g G_m^o$
	kJ.mol <sup>-1</sup>	J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	kJ.mol <sup>-1</sup>	kJ.mol <sup>-1</sup>
1-Metilimidazol	66.9 ± 0.5	168.2 ± 1.6	50.15 ± 0.48	16.80 ± 0.01
4,5-Dicloro-1-metilimidazol	81.4 ± 0.1	180.7 ± 0.3	53.88 ± 0.09	27.52 ± 0.01
4,5-Diciano-1-metilimidazol	96.4 ± 0.5	180.7 ± 1.7	53.88 ± 0.51	42.49 ± 0.01
1-Metilbenzimidazol	86.1 ± 0.2	179.0 ± 0.7	53.37 ± 0.21	32.72 ± 0.01



**Figura 4.58.** Relação entre  $\Delta_{cr}^g H_m^o$ ,  $T\Delta_{cr}^g S_m^o$  e  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  do 1-metilimidazol, 4,5-dicloro-1-metilimidazol, 4,5-diciano-1-metilimidazol e 1-metilbenzimidazol estudados neste trabalho.

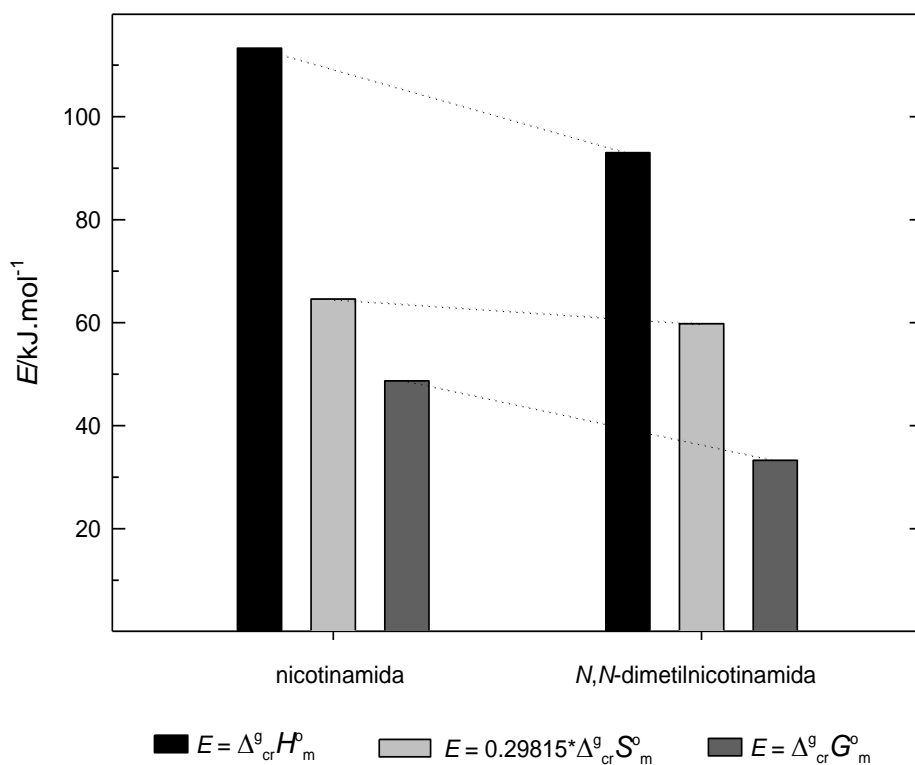
De acordo com os valores de  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  do 1-metilimidazol e dos seus derivados estudados, a volatilidade destes compostos segue a seguinte ordem: 1-metilimidazol < 1-metil-4,5-dicloroimidazol < 1-metilbenzimidazol < 1-metil-4,5-dicianoimidazol.

Uma vez que os valores de entropia de sublimação dos quatro compostos são próximos, a diferença de volatilidades fica a dever-se à influência das diferentes contribuições entálpicas que estes compostos apresentam.

#### 4.4.5.3. Nicotinamida e *N,N*-dimetilnicotinamida

**Tabela 4.30.** Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a  $T = 298.15$  K, da nicotinamida e da *N,N*-dimetilnicotinamida estudados no presente trabalho

	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}$ kJ·mol <sup>-1</sup>
Nicotinamida	113.3 ± 0.1	216.7 ± 0.5	64.61 ± 0.15	48.70 ± 0.1
<i>N,N</i> -dimetilnicotinamida	93.0 ± 0.2	200.6 ± 1.7	59.81 ± 0.51	33.3 ± 0.1



**Figura 4.59.** Relação entre  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ ,  $T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}$  da nicotinamida e *N,N*-dimetilnicotinamida.

A maior estabilidade da nicotinamida relativamente à *N,N*-dimetilnicotinamida cristalina deve-se à maior contribuição entálpica que se verifica no primeiro, uma vez que os valores de  $T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}$  para estes compostos não diferem muito. A diferença entre os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$  reflete a existência de ligações de hidrogénio intermoleculares na nicotinamida (duas por molécula) e a ausência destas ligações nos cristais da *N,N*-dimetilnicotinamida.

## 4.5. Análise de estabilidade química por critérios termodinâmicos

A energia de Gibbs é o potencial de energia adequado para avaliar a estabilidade termodinâmica, a pressão e temperatura constantes, enquanto a entalpia deverá ser o potencial de energia utilizado em condições de pressão e entropia constantes. Assim, a estabilidade dos compostos estudados foi avaliada, quer em fase gasosa, quer em fase cristalina, tendo em conta os respetivos valores de  $\Delta_f G_m^0$ , sendo que as diferenças de estabilidade da fase cristalina relativamente à fase gasosa podem ser interpretadas atendendo aos valores de energia de Gibbs de sublimação padrão. Isto é, para estabilidades semelhantes apresentadas por determinados compostos em fase gasosa, a eventual diferença de estabilidades em fase cristalina depende apenas dos valores de pressão de vapor, a 298.15 K, desses compostos.

### 4.5.1. Isómeros da benzamida

Os valores de entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), a  $T = 298.15$  K, dos isómeros *orto*, *meta* e *para* das metil, metoxi e aminobenzamidas, determinados no presentes trabalho estão compilados na tabela 4.31.

**Tabela 4.31.** Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), à temperatura  $T = 298.15$  K, dos três isómeros (*orto*, *meta* e *para*) de metil, metoxi e aminobenzamidas

Isómero	Fase	$-\Delta_f H_m^o$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$-\Delta_f S_m^o$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$-T\Delta_f S_m^o$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$-\Delta_f G_m^o$ kJ·mol <sup>-1</sup>
Metilbenzamida					
Orto	gasosa	128.3 ± 1.8	453.5	135.21	-6.9 ± 1.8
Meta		132.4 ± 1.8	435.6	129.87	2.5 ± 1.8
Para		134.6 ± 1.7	435.9	129.96	4.6 ± 1.7
Orto	cristalina	234.3 ± 1.8	662.9 ± 1.1	197.64 ± 0.33	36.7 ± 1.9
Meta		240.2 ± 1.8	651.8 ± 1.0	194.33 ± 0.30	45.9 ± 1.9
Para		244.2 ± 1.7	645.6 ± 1.0	192.49± 0.30	51.7 ± 1.9
Metoxibenzamida					
Orto	gasosa	254.3 ± 1.6	524.1	156.26	98.0 ± 1.6
Meta		255.8 ± 1.6	532.0	158.62	97.2 ± 1.6
Para		257.2 ± 1.8	533.3	159.00	98.2 ± 1.8
Orto	cristalina	365.6 ± 1.6	741.4 ± 1.4	221.05 ± 0.42	144.5 ± 2.1
Meta		375.5 ± 1.6	761.4 ± 1.4	227.01 ± 0.42	148.5 ± 2.1
Para		376.3 ± 1.7	752.5 ± 1.4	224.36 ± 0.42	151.9 ± 2.2

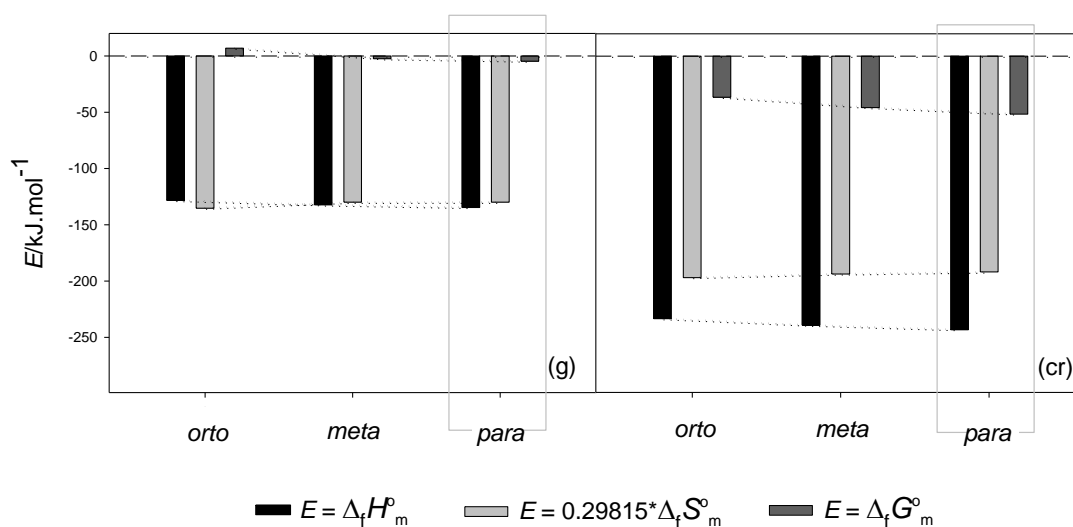


**Tabela 4.31.** (continuação)

Isômero	Fase	$-\Delta_f H_m^0$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$-\Delta_f S_m^0$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$-T\Delta_f S_m^0$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$-\Delta_f G_m^0$ kJ·mol <sup>-1</sup>
Aminobenzamida					
<i>Orto</i>	gasosa	113.0 ± 1.5	487.9	145.47	-32.5 ± 1.5
<i>Meta</i>		99.1 ± 1.6	480.7	143.32	-44.2 ± 1.6
<i>Para</i>		100.3 ± 1.6	482.0	143.71	-43.4 ± 1.6
<i>Orto</i>	cristalina	219.9 ± 1.5	691.9 ± 0.8	206.29 ± 0.33	13.6 ± 1.6
<i>Meta</i>		227.5 ± 1.5	717.6 ± 1.4	213.95 ± 0.42	13.6 ± 1.7
<i>Para</i>		231.3 ± 1.5	706.3 ± 1.4	210.58 ± 0.42	20.7 ± 1.7

Apresentam-se a seguir, para os grupos de isômeros da benzamida estudados, figuras que evidenciam a influência das contribuições entálpicas e entrópicas para os valores da energia de Gibbs molar de formação padrão, bem como valores de entalpias e energias de Gibbs de hipotéticas reações de isomerização, agrupados em tabelas.

#### 4.5.1.1. Isômeros *orto*, *meta* e *para* da metilbenzamida



**Figura 4.60.** Relação entre  $\Delta_f H_m^0$ ,  $T\Delta_f S_m^0$  e  $\Delta_f G_m^0$  dos isômeros *orto*, *meta* e *para* da metilbenzamida, nas fases cristalina e gasosa.

Os valores de  $\Delta_f G_m^0$  revelam que, em fase gasosa, a *orto*-metilbenzamida é o isômero termodinamicamente menos estável devido simultaneamente a fatores entálpicos e entrópicos – o valor da entalpia de formação é o mais elevado dos três isômeros, sendo o valor da entropia de formação padrão o menor. Tendo os isômeros

*meta* e *para* entropias semelhantes, a diferença da sua estabilidade deve-se ao valor superior da entalpia de formação do isómero *meta*.

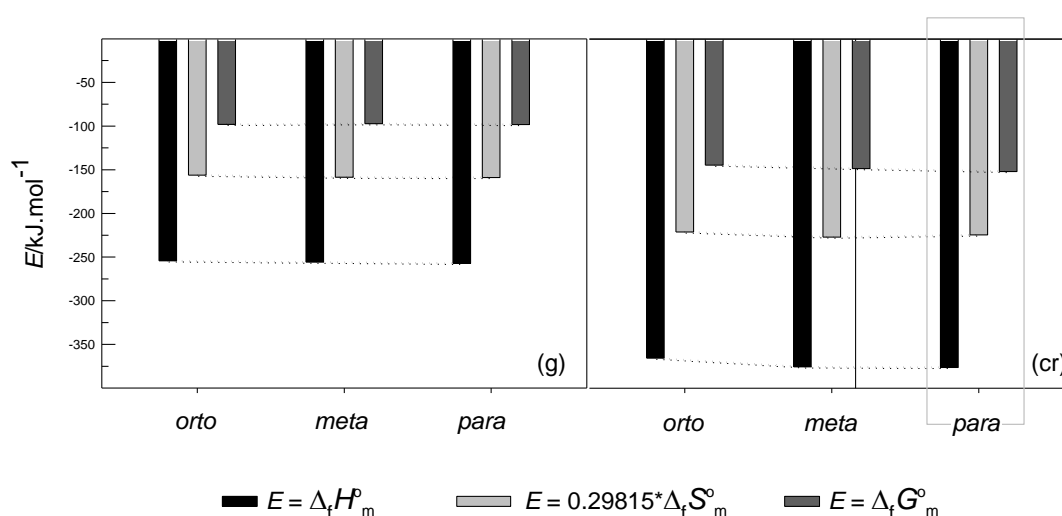
Na fase cristalina, a menor estabilidade do isómero *orto* e a maior estabilidade do isómero *para* ficam a dever-se, principalmente, a fatores entálpicos, uma vez que apresentam valores de  $T\Delta_f S_m^0$  semelhantes.

A estabilidade relativa dos três isómeros pode ser, também, analisada recorrendo a reações de hipotéticas isomerizações.

**Tabela 4.32.** Entalpias e energias de Gibbs molares de isomerização padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa) dos isómeros da metilbenzamida, a  $T = 298.15$  K

Isomerização	$\Delta_{\text{iso}} G_m^0(\text{cr})$	$\Delta_{\text{iso}} H_m^0(\text{cr})$	$\Delta_{\text{iso}} G_m^0(\text{g})$	$\Delta_{\text{iso}} H_m^0(\text{g})$
	kJ·mol <sup>-1</sup>			
<i>Orto</i> → <i>meta</i>	-(9.2 ± 2.7)	-(5.9 ± 2.6)	-(9.4 ± 2.6)	-(4.1 ± 2.6)
<i>Meta</i> → <i>para</i>	-(5.8 ± 2.7)	-(4.0 ± 2.5)	-(2.1 ± 2.5)	-(2.2 ± 2.5)
<i>Orto</i> → <i>para</i>	-(15.0 ± 2.7)	-(9.9 ± 2.5)	-(11.5 ± 2.5)	-(6.3 ± 2.5)

#### 4.5.1.2. Isómeros *orto*, *meta* e *para* da metoxibenzamida



**Figura 4.61.** Relação entre  $\Delta_f H_m^0$ ,  $T\Delta_f S_m^0$  e  $\Delta_f G_m^0$  dos isómeros *orto*, *meta* e *para* da metoxibenzamida, nas fases cristalina e gasosa.

Em fase gasosa, os valores de  $\Delta_f G_m^0$  dos três isómeros da metoxibenzamida são iguais dentro da incerteza experimental, apresentando por isso estabilidades semelhantes, enquanto que na fase cristalina, a estabilidade dos compostos segue a seguinte ordem: *orto* < *meta* < *para*, que corresponde à ordem inversa das suas

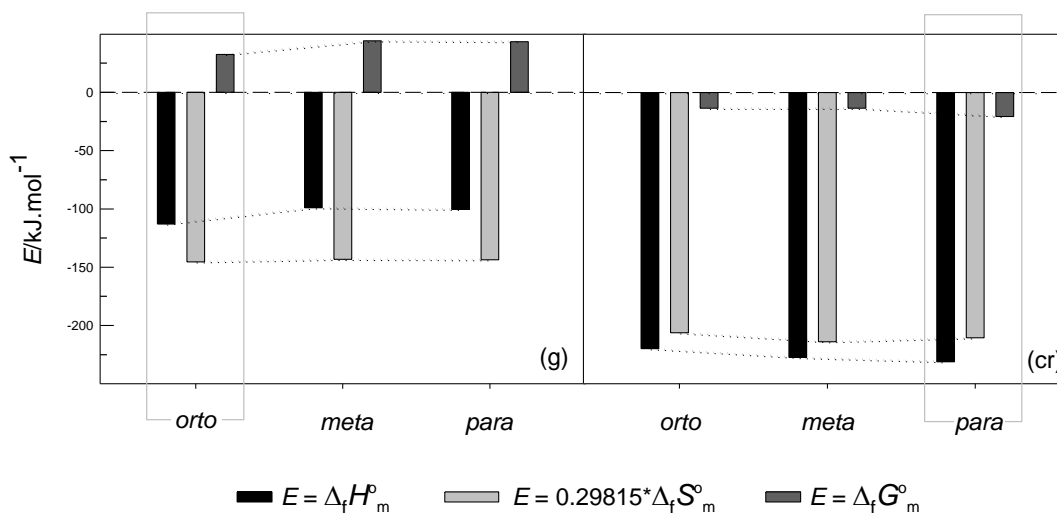
pressões de vapor (tabela 4.13). A menor estabilidade do isómero *orto* parece dever-se à contribuição entálpica, refletindo a formação de uma ligação intramolecular de hidrogénio N-H...O, entre os grupos metoxi e amino (da carboxamida), que enfraquece as ligações intermoleculares.

Os valores das propriedades termodinâmicas de isomerização,  $\Delta_{\text{iso}}G_m^{\circ}$  e  $\Delta_{\text{iso}}H_m^{\circ}$ , apresentados na tabela 4.33 permitem avaliar, também, a estabilidade relativa dos três isómeros da metoxibenzamida.

**Tabela 4.33.** Entalpias e energias de Gibbs molares de isomerização padrão ( $p^{\circ} = 0.1 \text{ MPa}$ ) dos isómeros da metoxibenzamida, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Isomerização	$\Delta_{\text{iso}}G_m^{\circ}(\text{cr})$	$\Delta_{\text{iso}}H_m^{\circ}(\text{cr})$	$\Delta_{\text{iso}}G_m^{\circ}(\text{g})$	$\Delta_{\text{iso}}H_m^{\circ}(\text{g})$
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			
<i>Orto</i> $\rightarrow$ <i>meta</i>	$-(4.0 \pm 3.0)$	$-(9.9 \pm 2.3)$	$0.8 \pm 2.3$	$-(1.5 \pm 2.3)$
<i>Meta</i> $\rightarrow$ <i>para</i>	$-(3.4 \pm 3.0)$	$-(0.8 \pm 2.3)$	$-(1.0 \pm 2.4)$	$-(1.4 \pm 2.4)$
<i>Orto</i> $\rightarrow$ <i>para</i>	$-(7.4 \pm 3.0)$	$-(10.7 \pm 2.3)$	$-(0.2 \pm 2.4)$	$-(2.9 \pm 2.4)$

#### 4.5.1.3. Isómeros *orto*, *meta* e *para* da aminobenzamida



**Figura 4.62.** Relação entre  $\Delta_f H_m^{\circ}$ ,  $T\Delta_f S_m^{\circ}$  e  $\Delta_f G_m^{\circ}$  dos isómeros *orto*, *meta* e *para* da aminobenzamida, nas fases cristalina e gasosa.

Em fase gasosa, existe uma diferença de cerca de  $13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  entre os valores de  $\Delta_f H_m^{\circ}$  do isómero *orto* (mais estável) e dos isómeros *meta* e *para*. Esta diferença deve-se à existência de uma ligação de hidrogénio intermolecular N-H...O entre os

grupos amino e carbonilo (da carboxamida), que estabiliza o isómero *orto*. Em fase cristalina, a estabilidade termodinâmica relativa dos três compostos pode ser ordenada do seguinte modo: *orto* = *meta* < *para*. A menor estabilidade do isómero *orto* relativamente ao isómero *para* é essencialmente devida à contribuição entálpica, que traduz a presença da ligação de hidrogénio intramolecular N-H...O naquele isómero que, enfraquecendo as ligações intermoleculares, o instabiliza. A maior estabilidade do isómero *para*, relativamente ao isómero *meta*, deve-se ao valor inferior de  $\Delta_f H_m^0$  e ao valor superior de  $T\Delta_f S_m^0$  daquele isómero: uma vez que estabilidade destes dois isómeros em fase gasosa é semelhante, as diferenças de estabilidade em fase cristalina podem também ser interpretadas atendendo à diferença de pressões de vapor destes dois isómeros (tabela 4.13). A tabela 4.34 permite comparar a estabilidade relativa dos três isómeros da aminobenzamida, apresentando as propriedades termodinâmicas de reações de isomerização nas fases cristalina e gasosa.

**Tabela 4.34.** Entalpias e energias de Gibbs molares de isomerização padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), a  $T = 298.15$  K, dos isómeros da aminobenzamida

Isomerização	$\Delta_{\text{iso}} G_m^0(\text{cr})$	$\Delta_{\text{iso}} H_m^0(\text{cr})$	$\Delta_{\text{iso}} G_m^0(\text{g})$	$\Delta_{\text{iso}} H_m^0(\text{g})$
	kJ·mol <sup>-1</sup>			
<i>Orto</i> → <i>meta</i>	0 ± 2.3	-(7.6 ± 2.1)	11.7 ± 2.2	13.9 ± 2.2
<i>Meta</i> → <i>para</i>	-(7.1 ± 2.4)	-(3.8 ± 2.1)	-(0.8 ± 2.3)	-(1.2 ± 2.3)
<i>Orto</i> → <i>para</i>	-(7.1 ± 2.4)	-(11.4 ± 2.1)	10.9 ± 2.2	12.7 ± 2.2

#### 4.5.2. Isómeros do ácido aminometoxibenzóico

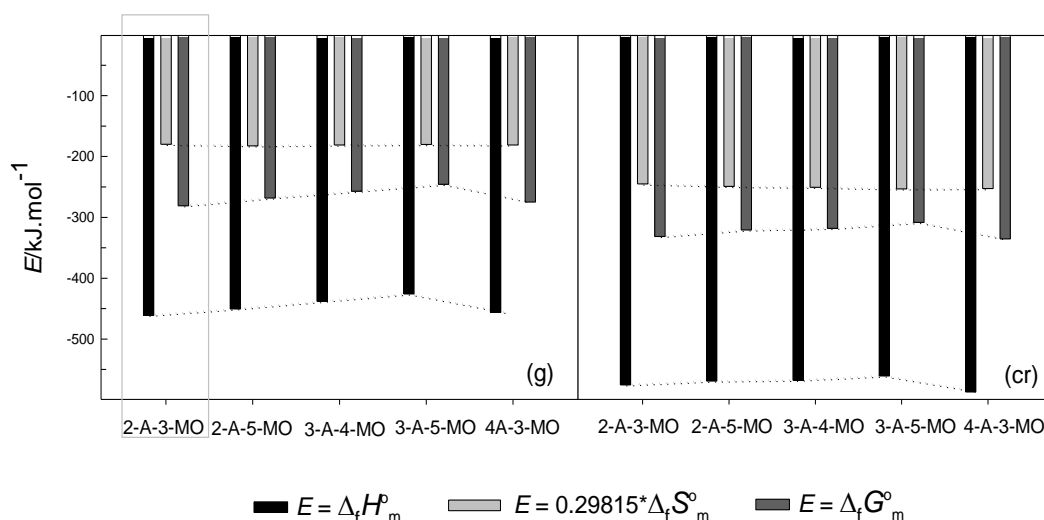
Os resultados de entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), a  $T = 298.15$  K, dos isómeros do ácido aminometoxibenzóico, determinados neste trabalho estão compilados na tabela 4.35.

**Tabela 4.35.** Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), a  $T = 298.15$  K, dos isómeros do ácido aminometoxibenzóico

Fase	$-\Delta_f H_m^0$	$-\Delta_f S_m^0$	$-T\Delta_f S_m^0$	$-\Delta_f G_m^0$
	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>
2-amino-3-metoxibenzóico	460.9 ± 2.2	603.8	180.02	280.9 ± 2.2
2-amino-5-metoxibenzóico	450.6 ± 2.2	611.7	182.38	268.2 ± 2.2
3-amino-4-metoxibenzóico	438.0 ± 2.1	607.2	181.04	257.0 ± 2.1
3-amino-5-metoxibenzóico	425.8 ± 2.0	604.4	180.20	245.6 ± 2.0
4-amino-3-metoxibenzóico	455.9 ± 2.2	607.1	181.01	275.0 ± 2.2

**Tabela 4.35.** (continuação)

	Fase	$-\Delta_f H_m^0$	$-\Delta_f S_m^0$	$-T\Delta_f S_m^0$	$-\Delta_f G_m^0$
		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
2-amino-3-metoxibenzóico	cristalina	$576.2 \pm 2.0$	$821.1 \pm 2.0$	$244.81 \pm 0.60$	$331.4 \pm 2.8$
2-amino-5-metoxibenzóico		$570.0 \pm 2.0$	$835.5 \pm 2.4$	$249.10 \pm 0.72$	$320.9 \pm 3.1$
3-amino-4-metoxibenzóico		$568.5 \pm 1.9$	$839.7 \pm 1.4$	$250.36 \pm 0.42$	$318.2 \pm 2.4$
3-amino-5-metoxibenzóico		$561.5 \pm 1.7$	$848.9 \pm 2.4$	$253.10 \pm 0.72$	$308.4 \pm 2.9$
4-amino-3-metoxibenzóico		$588.0 \pm 1.8$	$846.9 \pm 3.1$	$252.50 \pm 0.92$	$335.5 \pm 3.6$

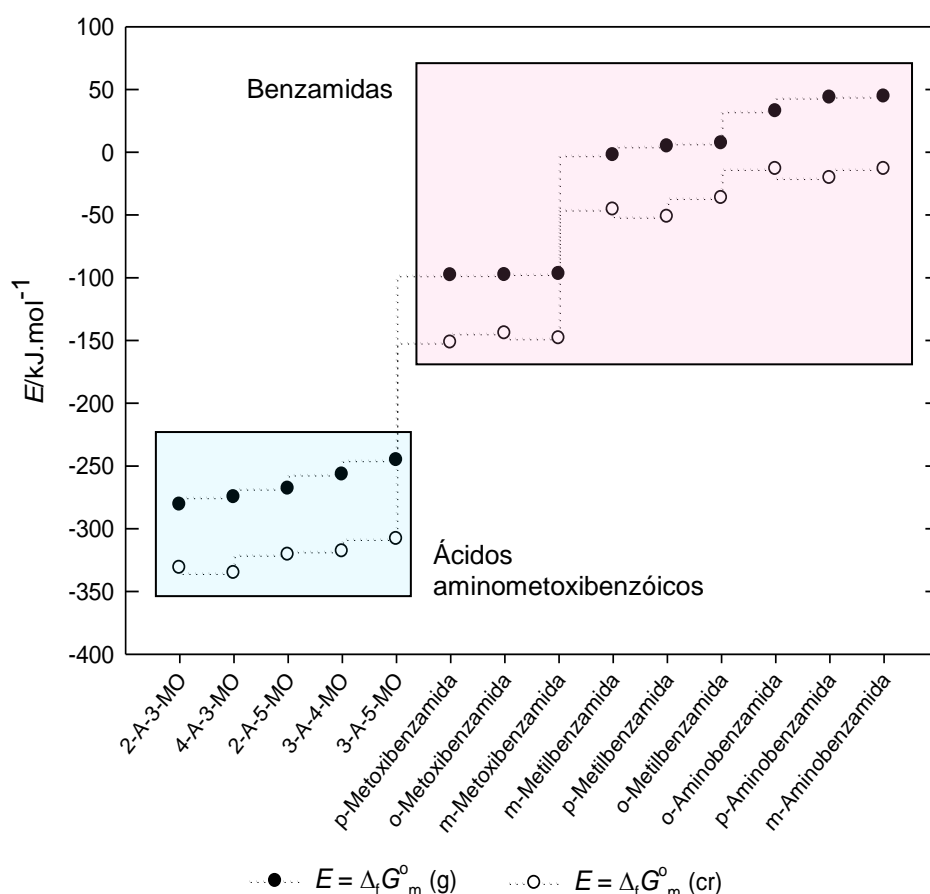


**Figura 4.63.** Relação entre  $\Delta_f H_m^0$ ,  $T\Delta_f S_m^0$  e  $\Delta_f G_m^0$  dos isómeros do ácido aminometoxibenzóico.

Os valores de  $\Delta_f G_m^0$  em fase gasosa evidenciam a maior estabilidade termodinâmica do ácido 2-A-3-MO. Neste isómero, a ligação de hidrogénio intramolecular entre os grupos  $\text{NH}_2$  e  $\text{COOH}$  [1] e, eventualmente, a interação entre o hidrogénio adicional do grupo  $\text{NH}_2$  e o oxigénio do grupo  $\text{OCH}_3$ , pode explicar a sua maior estabilidade relativamente aos outros isómeros, nomeadamente ao ácido 2-A-5-MO, onde não se forma a ligação de hidrogénio intramolecular entre os grupos  $\text{NH}_2$  e  $\text{OCH}_3$ . Nos isómeros 3-A-4-MO e 4-A-3-MO, uma eventual ligação de hidrogénio intramolecular estabilizadora entre o grupo  $\text{NH}_2$  e o oxigénio do grupo  $\text{OCH}_3$  poderá explicar a sua maior estabilidade relativamente ao isómero 3-A-5-MO que, obviamente, não beneficia dessas ligações intramoleculares. Em fase cristalina, a relação entre as estabilidades dos isómeros segue um padrão semelhante. No entanto, deve salientar-se que o valor de  $\Delta_f G_m^0$  relativo ao isómero 2-A-3-MO não indicia qualquer instabilização devido à eventual formação das ligações intramoleculares de hidrogénio que se supõe existir em fase gasosa.

### 4.5.3. Comparação das estabilidades das benzamidas e dos ácidos aminometoxibenzóicos

Na figura 4.64, representam-se os valores de  $\Delta_f G_m^\circ$  das fases cristalina e gasosa dos isómeros *orto*, *meta* e *para* de metoxi, metil e amino benzamidas, bem como dos ácidos aminometoxibenzóicos, ordenados por ordem decrescente de estabilidade da fase gasosa. É notória a maior estabilidade dos ácidos relativamente às benzamidas estudadas, sendo que, entre estas, as aminobenzamidas são as menos estáveis. A estabilidade da fase cristalina destes compostos, segue genericamente a ordem de estabilidade relativa à fase gasosa, mas com várias exceções, obviamente relacionadas com a volatilidade dos compostos que é uma medida da diferença entre os valores de  $\Delta_f G_m^\circ$  das fases gasosa e cristalina, ou seja, do valor de  $\Delta_{cr}^g G_m^\circ$  (consequência, portanto, da sua pressão de vapor).



**Figura 4.64.** Relação entre as propriedades termodinâmicas  $\Delta_f G_m^\circ (g)$  e  $\Delta_f G_m^\circ (cr)$  dos isómeros do ácido aminometoxibenzóico e dos isómeros *orto*, *meta* e *para* de metoxi, metil e aminobenzamidas.

**Referências do capítulo 4**

- [1] A. R. R. P. Almeida, M. A. R. Matos, V. M. F. Morais, M. J. S. Monte, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 11570–11575.
- [2] A. R. R. P. Almeida, M. A. R. Matos, M. J. S. Monte, V. M. F. Morais, *J. Chem. Thermodyn.* 47 (2012) 81–89.
- [3] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, M. A. R. Matos, V. M. F. Morais, *J. Chem. Thermodyn.* 59 (2013) 222–232.
- [4] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, M. A. R. Matos, V. M. F. Morais, *J. Chem. Thermodyn.* (2013). *In press*. Disponível online desde 11 de Julho de 2013. Doi: 10.1016/j.jct.2013.06.022.
- [5] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, J. Huinink, *J. Chem. Thermodyn.* 27 (1995) 175–190.
- [6] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 778–787.
- [7] M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, M. Fulem, J. M. S. Fonseca, C. A.D. Sousa, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 757–766.
- [8] L. Leiserowitz, *Acta Cryst. B* 32 (1976) 775–802.
- [9] M. J. S. Monte, D. M. Hillesheim, *J. Chem. Thermodyn.* 32 (2000) 1727–1735.
- [10] M. A. V. Ribeiro da Silva, J. M. S. Fonseca, R. P. B. M. Carvalho, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005) 271–279.
- [11] R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 7384–7391.
- [12] M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, J. M. S. Fonseca, C. A. D. Sousa, *J. Therm. Anal. Calorim.* 100 (2010) 465–474.

- [13] J. D. Cox, H. A. Gundry, D. Harrop, A. J. Head, *J. Chem. Thermodyn.* 1 (1969) 77–87.
- [14] M. J. S. Monte, C. A. D. Sousa, J. M. S. Fonseca, L. M. N. B. F. Santos, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 5264–5270.
- [15] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 160–168.
- [16] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* 65 (2013) 150–158.
- [17] M. J. S. Monte, A. R. R. P. Almeida, *Sublimation Vapor Pressures*, (invited key lecture), MEDICTA, 11<sup>th</sup> Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, Atenas, Grécia (2011).
- [18] J. S. Chickos, G. Nichols, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 562–573.
- [19] I. D. H. Oswald, D. R. Allan, G. M. Day, W. D. S. Motherwell, S. Parsons, *Cryst. Growth Des.* 5 (2005) 1055–1071.
- [20] C. G. de Kruif, *J. Chem. Thermodyn.* 12 (1980) 243–248.
- [21] G. Milazzo, *Ann. Chim. (Rome)* 46 (1956) 1105. Citado em: M. V. Roux, M. Temprado, J. S. Chickos, Y. Nagano, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 37 (2008) 1855–1996.
- [22] C. G. de Kruif, C. H. D. van Ginkel, *J. Chem. Thermodyn.* 9 (1977) 725–730.
- [23] M. V. Roux, M. Temprado, J. S. Chickos, Y. Nagano, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 37 (2008) 1855–1996.
- [24] V. Majer, V. Svoboda, *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation*, IUPAC Chemical Data Series No. 32, (Blackwell, Oxford, 1985).
- [25] C. Gobble, A. Guterman, J. S. Chickos, *Struct. Chem.* (2013) DOI: 10.1007/s11224-013-0262-9



- [26] I. M. Rocha, T. L. P. Galvão, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. A. V. Ribeiro da Silva, *Struct. Chem.* (2013) DOI 10.1007/s11224-013-0278-1.
- [27] D. D. Deshpande, M. V. Pandya, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 2149–2157; citado em:  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C71432&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>
- [28] P. Walden, *Z. Elektrochem.*, 14 (1908) 713; (citado em: A.S. Gilbert, *Thermochim. Acta* 339 (1999) 131–142; E. McLaughlin, H. A. Zainal, *J. Chem. Soc.* (1959) 863–867; J. S. Chickos, W. E. Acree, J. F. Liebman *J. Phys. Chem. Ref. Data* 28 (1999) 1535–1673).
- [29] I. Nitta, S. Seri, K. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 29 (1951) 63–69
- [30] K. Susuki, S. Onishi, T. Koide, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 29 (1956) 127–131.
- [31] A. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 33 (1959) 194–200.
- [32] A. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 32 (1959) 1242–1248.
- [33] A. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 33 (1960) 1188–1194.
- [34] B. R. Penfold, J. C. B. White, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 130–135.
- [35] L. Leiserowitz, M. Tuval, *Acta Crystallogr.* B34 (1978) 1230–1247.
- [36] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 3507–3512.
- [37] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 4862–4867.
- [38] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* 53 (2012) 100–107.
- [39] A. R. R. P. Almeida, M. A. R. Matos, M. J. S. Monte, V. M. F. Morais, *J. Chem. Thermodyn.* 47 (2012) 81–89.
- [40] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* 44 (2012) 163–168.

- [41] T. Tanigushi, Y. Takaki, K. Sakurai, *Mem. Osaka Kyoiku Univ.* 24 (1976) 119–125.
- [42] Y. Takaki, T. Tanigushi, K. Sakurai, *Mem. Osaka Gakugei Univ.* 14 (1966) 48–55.
- [43] L. Gales, comunicação pessoal.
- [44] P. Basarova, V. Svoboda, *Fluid Phase Equilib.* 68 (1991) 13–34.
- [45] Y. Kato, M. Yamasaki, M. Yokota, *Memoirs of Osaka Kyoiku Univ. III. Nat. Sci. Appl. Sci.* 27 (1979) 125–130.
- [46] S. Orii, T. Nakamura, Y. Takaki, Y. Sasada, M. Kakudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 36 (1963) 788–793.
- [47] Z. Berkovitch-Yellin, J. van Mil, L. Addadi, M. Idelson, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3111–3122.
- [48] S. Kashino, S. Tateno, H. Tanabe, M. Haisa, Y. Katsube, *Acta Cryst.* C47 (1991) 2236–2239.
- [49] K. Moribe, M. Tsuchiya, Y. Tozuka, K. Yamaguchi, T. Oguchi, K. Yamamoto, J. *Incl. Phenom. Macro. Chem.* 54 (2006) 9–16.
- [50] A. C. Doriguetto, C. H. T. de Paula Silva, D. G. Rando, E. I. Ferreira, J. A. Ellena, *Acta Cryst.* C60 (2004) 069–071.
- [51] W. B. Wright, G. S. D. King, *Acta Cryst.* 7 (1954) 283–288.
- [52] G. A. Sim, J. M. Robertson, T. H. Goodwin, *Acta Cryst.* 8 (1955) 157–164.
- [53] K. Kusano, I. Wadso, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 1705–1717.
- [54] Y. Dozen, S. Fujishima, H. Shingu, *Thermochim. Acta* 25 (1978) 209–216.
- [55] E. S. Domalsky, E. D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22 (1993) 805–1159.

- [56] M. G. Takwale, L. M. Pant, *Acta Cryst.* B27 (1971) 1152–1158.
- [57] M. Vyas, T. D. Sakore, A. B. Biswas, *Acta Cryst.* B34 (1978) 1366–1368.
- [58] M. J. S. Monte, A. R. R. P. Almeida, M. A. V. Ribeiro da Silva, *J. Chem. Thermodyn.* 36 (2004) 385–392.
- [59] M. Colapietro, A. Domenicano, G.P. Ceccarini, *Acta Cryst.* B35 (1979) 890–894.
- [60] M. Colapietro, A. Domenicano, *Acta Cryst.* B38 (1982) 1953–1957
- [61] K. Ohkura, S. Kashino, M. Haisa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 2651–2652.
- [62] R. G. Baughman, J. E. Nelson, *Acta Cryst.* C40 (1984) 204–206.
- [63] S. K. Roy, B. Amitha, M. A. Sridhar, J. Uchil, *J. Mater. Sci. Lett.* 12 (1993) 570–571.
- [64] M. Bolte, J. Wissler, *Acta Cryst.* E62 (2006) 1192–1193.
- [65] C. P. Brock, *Acta Cryst.* C43 (1987) 1784–1786.
- [66] T. Higashi, K. Osaki, *Acta Cryst.* B37 (1981) 777–779.
- [67] M. Colapietro, A. Domenicano, *Acta Cryst.* B34 (1978) 3277–3280.
- [68] H. –K. Fun, S. R. Jebas, *Acta Cryst.* E64 (2008) o1255–o1255.
- [69] B. M. Kariuki, C. L. Bauer, K. D. M. Harris, S. J. Teat, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 4485–4488.
- [70] B. M. Craven, R. K. McMullan, J. D. Bell, H. C. Freeman, *Acta Cryst.* B33 (1977) 2585–2589.
- [71] S. Krawczyk, M. Gdaniec, *Acta Cryst.* E61 (2005) o4116–o4118.

- [72] P. Jimenez, M. V. Roux, C. Turrion, F. Gomis, *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 985–992.
- [73] H. W. W. Ehrlich, *Acta Cryst.* 13 (1960) 946–952.
- [74] N. V. Sidgwick, *The Covalent Link in Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1933) 104, *The Strengths of Chemical Bonds*, Butterworths, London (1954) cap. 7.4; (citado em: J. S. Chickos, *Thermochim. Acta* 313 (1998) 19–26).



# APÊNDICE

---

A1. Equivalente energético do calorímetro

A2. Massas Volúmicas

A3. Base de dados de propriedades de sublimação e temperaturas de fusão de benzenos substituídos

Referências da tabela A3



## A1. Equivalente energético do calorímetro de combustão

A tabela A1 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios realizados para a determinação do equivalente energético do calorímetro de combustão de bomba estática, à temperatura de 298.15 K.

**Tabela A1.** Equivalente energético do calorímetro de combustão de bomba estática, com ácido benzóico NBS Standard Reference Material<sup>a</sup>;  $\Delta_c u = - (26434 \pm 3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , à temperatura de 298.15 K.

Experiência n°	1	2	3	4	5	6	7
$m_{AB}/\text{g}$	0.78763	0.84709	0.74677	1.01975	1.06032	1.01166	0.92936
$M(\text{algodão})/\text{g}$	0.00297	0.00333	0.00291	0.00236	0.00276	0.00299	0.00246
$\Delta T_{ad}/\text{K}$	1.30363	1.40164	1.23630	1.68590	1.75281	1.67372	1.53583
$\varepsilon/\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	16.27	16.41	16.18	16.80	16.90	16.79	16.60
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$-\Delta U(\text{PBI})/\text{J}$	20868.91	22446.58	19787.64	26995.70	28072.05	26789.96	24604.98
$\Delta U(\text{AB})/\text{J}$	20819.45	22391.48	19739.52	26956.11	28028.44	26742.07	24566.22
$\Delta U(\text{carbono})/\text{J}$	0.0	0.0	0.0	0.0	2.31	1.98	2.31
$\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	48.23	54.08	47.26	38.33	44.82	48.56	39.95
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	0.42	0.47	0.37	0.55	0.53	0.56	0.55
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	0.81	0.55	0.49	0.71	0.57	0.75	0.58
$\varepsilon_{cal}$	15992.03	15998.10	15989.35	15995.83	15998.56	15989.45	16004.04
$\langle \varepsilon_{cal} \rangle = (15995.3 \pm 1.1) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$							

<sup>a</sup>Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j, Benzoic Acid Calorimetric Standard, N. B. S. Washington, 1995.

Os símbolos utilizados na tabela A1 têm o seguinte significado:

$m_{AB}$	massa de ácido benzóico;
$m_{alg}$	massa de algodão;
$\Delta T_{ad}$	variação de temperatura adiabática;
$\varepsilon$	equivalente energético dos conteúdos da bomba no estado final;
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})$	desvio de massa da massa de água de referência;
$\Delta U(\text{PBI})$	variação de energia no processo de bomba isotérmico;
$\Delta U(\text{AB})$	energia de combustão do ácido benzóico;
$\Delta U(\text{carbono})$	energia de combustão do carbono;
$\Delta U(\text{alg})$	energia de combustão do fio de algodão;
$\Delta U(\text{HNO}_3)$	energia da formação de ácido nítrico;
$\Delta U(\text{ignição})$	energia de ignição;
$\varepsilon_{cal}$	equivalente energético.



**A2. Massas Volúmicas ( $\rho$ )****Tabela A2.** Valores das massas volúmicas dos isómeros da aminobenzamida, metilbenzamida, metoxibenzamida e do ácido aminometoxibenzóico estudados

	$\rho$ g cm <sup>-3</sup>
<i>o</i> -Aminobenzamida	1.168 <sup>a</sup>
<i>m</i> -Aminobenzamida	1.168 <sup>a</sup>
<i>p</i> -Aminobenzamida	1.168 <sup>b</sup>
<i>o</i> -Metilbenzamida	1.16 <sup>c</sup>
<i>m</i> -Metilbenzamida	1.19 <sup>c</sup>
<i>p</i> -Metilbenzamida	1.18 <sup>c</sup>
<i>o</i> -Metoxibenzamida	1.143 <sup>a</sup>
<i>m</i> -Metoxibenzamida	1.143 <sup>a</sup>
<i>p</i> -Metoxibenzamida	1.143 <sup>b</sup>
Ácido 2-amino-3-metoxibenzóico	1.26 <sup>c</sup>
Ácido 2-amino-5-metoxibenzóico	1.22 <sup>c</sup>
Ácido 3-amino-4-metoxibenzóico	1.37 <sup>c</sup>
Ácido 3-amino-5-metoxibenzóico	1.30 <sup>c</sup>
Ácido 4-amino-3-metoxibenzóico	1.19 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Assumiu-se o valor publicado para o isómero *para*; <sup>b</sup>C. L. Yaws, D. H. Chen, in: C. L. Yaws (Ed.), *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*; William Andrew Inc., New York, 2008 (Capítulo 5).

<sup>c</sup>Valor determinado a partir da razão massa/volume de uma pastilha prensada à pressão de 10<sup>5</sup> kg.cm<sup>-2</sup>

**A3. Base de dados de propriedades de sublimação e temperaturas de fusão de benzenos substituídos**

A tabela A3 apresenta resultados experimentais de entalpias de sublimação, pressões de vapor e temperaturas de fusão de 240 benzenos substituídos. Os resultados recolhidos foram determinados experimentalmente por investigadores que integram grupos de investigação com elevada experiência em medição de pressões de vapor, nomeadamente os grupos de Madrid (Roux *et al.*), 17 %, Rostock (Verevkin *et al.*), 17%, Utrecht (de Kruif *et al.*), 4 %, e de Cox *et al.*, 4%; cerca de 56 % desses resultados foram determinados experimentalmente neste trabalho, ou por outros investigadores do CIQ-UP.

**Tabela A3.** Valores experimentais e valores estimados (entre parêntesis) de propriedades termodinâmicas de sublimação padrão ( $p^\circ = 0.1$  MPa) e temperaturas de fusão de compostos derivados do benzeno ( $C_6$  to  $C_{18}$ ).

Composto	$T^a$ K	$\Delta_{cr}^g G_m^\circ (\tau)^b$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{cr}^g H_m^\circ (\tau)^c$ kJ mol <sup>-1</sup>	Método <sup>d</sup>	Ref. <sup>e</sup>	$T_{fus}^f$ K	$C_{p,m}^o$ JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	$-\Delta_{cr}^g C_{p,m}^\circ$ JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
<b>Pentacloronitrobenzeno</b>								
82-68-8	328.0	34.4	93.0 ± 0.4					
C <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>39.8</b> (45.3) <sup>i</sup> ; (37.8) <sup>j</sup>	<b>94.5 ± 0.4</b> (105.2) <sup>k</sup> ; (105.7) <sup>j</sup>	ME	[1]	418.0 [2]		50.0
<b>Hexaclorobenzeno</b>								
118-74-1	380.5	29.3	94.2 ± 0.5					
C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	<b>298.15</b>	<b>43.7</b> (44.1) <sup>i</sup> ; (43.8) <sup>j</sup>	<b>96.8 ± 0.5</b> (98.4) <sup>k</sup> ; (96.4) <sup>j</sup>	GS	[3]	501.3 [4]		30.9
<b>Pentaclorobenzeno</b>								
608-93-5	--	--	--					
C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub>	<b>298.15</b>	<b>32.4</b> (31.5) <sup>j</sup> ; (30.8) <sup>j</sup>	<b>87.6<sup>m</sup></b> (86.8) <sup>k</sup> ; (88.2) <sup>j</sup>		[5]	357.7 [2]		27.6
<b>Pentaclorofenol</b>								
87-86-5	376.0	28.0	89.3 ± 0.5					
C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub> O	<b>298.15</b>	<b>40.9</b> (41.1) <sup>j</sup> ; (38.9) <sup>j</sup>	<b>91.6 ± 0.5</b> (95.9) <sup>k</sup> ; (94.6) <sup>j</sup>	GS	[3]	463.8 [4]		31.0
<b>Pentafluorofenol</b>								
771-61-9	286.0	16.6	67.2 ± 1.7					
C <sub>6</sub> HF <sub>5</sub> O	<b>298.15</b>	<b>16.2</b> (15.5) <sup>j</sup> ; (17.4) <sup>j</sup>	<b>67.1 ± 1.7</b> (69.1) <sup>k</sup> ; (68.0) <sup>j</sup>	GS	[6]	310.6 [7]	260.7 (cr) [8]	39.9 <sup>n</sup>
<b>2,4,6-Tricloronitrobenzeno</b>								
18708-70-8	295.1	30.7	86.9 ± 1.1					
C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>30.1</b> (32.0) <sup>j</sup> ; (29.6) <sup>j</sup>	<b>86.7 ± 1.1</b> (88.7) <sup>k</sup> ; (89.4) <sup>j</sup>	ME	[1]	344.2 [9]		50.0
<b>2,5-Dibromonitrobenzeno</b>								
3460-18-2	312.0	32.7	96.8 ± 0.4					
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>35.6</b> (36.6) <sup>j</sup> ; (35.6) <sup>j</sup>	<b>97.0 ± 0.4</b> (97.4) <sup>k</sup> ; (98.7) <sup>j</sup>	ME	[10]	356.0 [9]		13.0
<b>3,4-Dicloronitrobenzeno</b>								
99-54-7	297.5	27.8	83.0 ± 0.6					
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>27.7</b> (29.0) <sup>j</sup> ; (25.9) <sup>j</sup>	<b>83.1 ± 0.6</b> (85.8) <sup>k</sup> ; (87.3) <sup>j</sup>	GS	[11]	314.1		19.0
<b>1,2,3-Triclorobenzeno</b>								
87-61-6	--	--	--					
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>22.0</b> (20.6) <sup>j</sup> ; (22.0) <sup>j</sup>	<b>74.1<sup>m</sup></b> (71.6) <sup>k</sup> ; (71.8) <sup>j</sup>	--	[5]	326.9 [2]		35.2
<b>1,3,5-Triclorobenzeno</b>								
108-70-3	--	--	--					
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>21.0</b> (21.1) <sup>j</sup> ; (21.3) <sup>j</sup>	<b>71.8<sup>m</sup></b> (71.9) <sup>k</sup> ; (71.8) <sup>j</sup>	--	[5]	335.9 [12]		29.6
<b>2,4,6-Triclorofenol</b>								
88-06-2	320.0	23.5	81.5 ± 0.3					
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O	<b>298.15</b>	<b>27.5</b> (24.9) <sup>j</sup> ; (27.0) <sup>j</sup>	<b>82.6 ± 0.3</b> (77.7) <sup>k</sup> ; (78.3) <sup>j</sup>	GS	[3]	338.2 [9]		26.9

<b>2,4-Difluoronitrobenzeno</b> 446-35-5 $C_6H_3F_2NO_2$	267.8 <b>298.15</b>	24.7 <b>19.2</b> (18.0) <sup>f</sup> ; (18.8) <sup>f</sup>	73.6 ± 0.4 <b>72.8 ± 0.4</b> (71.2) <sup>k</sup> ; (71.7) <sup>f</sup>	DM	[13]	282.6	26.7
<b>3,4-Difluoronitrobenzeno</b> 369-34-6 $C_6H_3F_2NO_2$	260.4 <b>298.15</b>	23.8 <b>16.5</b> (17.2) <sup>f</sup> ; (18.4) <sup>f</sup>	74.8 ± 0.4 <b>73.8 ± 0.4</b> (70.8) <sup>k</sup> ; (71.7) <sup>f</sup>	DM	[13]	268.0	26.7
<b>1-Bromo-4-chlorobenzeno</b> 106-39-8 $C_6H_4BrCl$	292.4 <b>298.15</b>	20.4 <b>19.5</b> (19.2) <sup>f</sup> ; (20.1) <sup>f</sup>	69.7 ± 0.1 <b>69.3 ± 0.1</b> (69.9) <sup>k</sup> ; (69.4) <sup>f</sup>	TE ME DM	[14]	338.0 [15]	67.0
<b>1-Bromo-4-iodobenzeno</b> 589-87-7 $C_6H_4BrI$	317.0 <b>298.15</b>	23.8 <b>27.0</b> (26.8) <sup>f</sup> ; (26.4) <sup>f</sup>	76.9 ± 0.2 <b>78.5 ± 0.2</b> (80.9) <sup>k</sup> ; (80.7) <sup>f</sup>	TE ME DM	[14]	363.5 [16]	87.0
<b>2-Bromonitrobenzeno</b> 577-19-5 $C_6H_4BrNO_2$	285.0 <b>298.15</b>	29.8 <b>27.3</b> (27.1) <sup>f</sup> ; (27.1) <sup>f</sup>	85.5 ± 0.3 <b>85.2 ± 0.3</b> (83.8) <sup>k</sup> ; (84.8) <sup>f</sup>	ME	[17]	315.0 [9]	22.8
<b>3-Bromonitrobenzeno</b> 585-79-5 $C_6H_4BrNO_2$	287.0 <b>298.15</b>	29.7 <b>27.6</b> (27.9) <sup>f</sup> ; (28.7) <sup>f</sup>	87.0 ± 0.5 <b>86.8 ± 0.5</b> (84.2) <sup>k</sup> ; (84.8) <sup>f</sup>	ME	[17]	328.0 [18]	21.0
<b>4-Bromonitrobenzeno</b> 586-78-7 $C_6H_4BrNO_2$	299.0 <b>298.15</b>	31.4 <b>31.6</b> (31.8) <sup>f</sup> ; (32.6) <sup>f</sup>	86.6 ± 0.6 <b>86.6 ± 0.6</b> (86.4) <sup>k</sup> ; (84.8) <sup>f</sup>	ME	[17]	398.0 [9]	21.0
<b>1,4-Dibromobenzeno</b> 106-37-6 $C_6H_4Br_2$	307.6 <b>298.15</b>	21.7 <b>23.4</b> (23.1) <sup>f</sup> ; (23.9) <sup>f</sup>	73.7 <b>74.2 ± 0.1</b> (75.8) <sup>k</sup> ; (75.1) <sup>f</sup>	ME	[19]	360.5 [12]	75.0
<b>1-Cloro-4-iodobenzeno</b> 352-33-0 $C_6H_4ClI$	291.5 <b>298.15</b>	23.3 <b>22.2</b> (22.1) <sup>f</sup> ; (20.8) <sup>f</sup>	72.4 ± 0.2 <b>71.9 ± 0.2</b> (74.6) <sup>k</sup> ; (75.0) <sup>f</sup>	DM	[19]	326.7	79.0
<b>2-Cloronitrobenzeno</b> 88-73-3 $C_6H_4ClNO_2$	291.45 <b>298.15</b>	25.8 <b>24.4</b> (22.3) <sup>f</sup> ; (24.2) <sup>f</sup>	80.9 ± 0.3 <b>80.8 ± 0.3</b> (75.8) <sup>k</sup> ; (76.1) <sup>f</sup>	GS	[11]	305.8	25.3
<b>3-Cloronitrobenzeno</b> 121-73-3 $C_6H_4ClNO_2$	297.7 <b>298.15</b>	24.2 <b>24.1</b> (24.7) <sup>f</sup> ; (25.2) <sup>f</sup>	81.3 ± 0.3 <b>81.3 ± 0.3</b> (78.7) <sup>k</sup> ; (79.1) <sup>f</sup>	GS	[11]	318.0	21.3
<b>4-Cloronitrobenzeno</b> 100-00-5 $C_6H_4ClNO_2$	321.2 <b>298.15</b>	21.9 <b>25.6</b> (26.8) <sup>f</sup> ; (23.9) <sup>f</sup>	74.2 ± 0.1 <b>74.7 ± 0.1</b> (79.9) <sup>k</sup> ; (79.1) <sup>f</sup>	GS	[11]	356.1	21.3
<b>2-Cloro-4,6-dinitroanilina</b> 3531-19-9 $C_6H_4ClN_3O_4$	369.0 <b>298.15</b>	38.7 <b>53.4</b> (54.3) <sup>f</sup> ; (50.1) <sup>f</sup>	114.2 ± 0.9 <b>116.3 ± 0.9</b> (118.6) <sup>k</sup> ; (118.8) <sup>f</sup>	ME	[20]	431.0 [9]	215.0 (cr) <sup>o</sup> 33.0 <sup>n</sup>

<b>4-Cloro-2,6-dinitroanilina</b>	347.1	36.9	104.7 ± 0.4	ME	[20]	419.0 [9]	215.0 (cr) <sup>o</sup>	33.0 <sup>n</sup>
5388-62-5 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>46.6</b> (55.3) <sup>f</sup> ; (44.1) <sup>f</sup>	<b>106.3 ± 0.4</b> (121.2) <sup>k</sup> ; (121.6) <sup>f</sup>					
<b>1,4-Diclorobenzeno</b>	308.6	14.7	64.5					
106-46-7 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>16.4</b> (15.9) <sup>f</sup> ; (17.0) <sup>f</sup>	<b>64.7 ± 0.2</b> (64.4) <sup>k</sup> ; (63.7) <sup>f</sup>	DM	[19]	326.2 [21]		54.0
<b>2,5-Dicloro-4-nitroanilina</b>	363.2	38.2	113.2 ± 0.9					
6627-34-5 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>51.7</b> (50.4) <sup>f</sup> ; (48.8) <sup>f</sup>	<b>114.3 ± 0.9</b> (112.8) <sup>k</sup> ; (112.6) <sup>f</sup>	ME	[22]	429.0 [9]	197.0 (cr) <sup>o</sup>	30.3 <sup>n</sup>
<b>2,6-Dicloro-4-nitroanilina</b>	355.2	37.1	108.2 ± 0.9					
99-30-9 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>48.7</b> (48.8) <sup>f</sup> ; (48.4) <sup>f</sup>	<b>109.2 ± 0.9</b> (108.1) <sup>k</sup> ; (106.2) <sup>f</sup>	ME	[22]	467.2 [2]	197.0 (cr) <sup>o</sup>	30.3 <sup>n</sup>
<b>4,5-Dicloro-2-nitroanilina</b>	359.4	36.8	108.4 ± 0.7					
6641-64-1 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>49.0</b> (47.9) <sup>f</sup> ; (48.0) <sup>f</sup>	<b>110.2 ± 0.7</b> (107.2) <sup>k</sup> ; (106.4) <sup>f</sup>	ME	[22]	451.0 [9]	197.0 (cr) <sup>o</sup>	30.3 <sup>n</sup>
<b>2,3-Diclorofenol</b>	311.0	20.1	76.6 ± 0.4					
576-24-9 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> O	<b>298.15</b>	<b>22.4</b> (24.6) <sup>f</sup> ; (23.6) <sup>f</sup>	<b>76.9 ± 0.4</b> (78.8) <sup>k</sup> ; (79.3) <sup>f</sup>	GS	[3]	330.0 [2]		24.7
<b>2,4-Diclorofenol</b>	297.0	21.9	78.0 ± 0.3					
120-83-2 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> O	<b>298.15</b>	<b>21.6</b> (23.8) <sup>f</sup> ; (23.4) <sup>f</sup>	<b>78.0 ± 0.3</b> (78.4) <sup>k</sup> ; (79.3) <sup>f</sup>	GS	[3]	315.6 [9]		24.7
<b>2,5-Diclorofenol</b>	311.0	19.8	76.9 ± 0.9					
583-78-8 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> O	<b>298.15</b>	<b>22.1</b> (24.7) <sup>f</sup> ; (23.8) <sup>f</sup>	<b>77.2 ± 0.9</b> (78.9) <sup>k</sup> ; (79.3) <sup>f</sup>	GS	[3]	331.0 [23]		24.7
<b>2,6-Diclorofenol</b>	315.0	20.1	78.9 ± 0.2					
87-65-0 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> O	<b>298.15</b>	<b>23.7</b> (20.3) <sup>f</sup> ; (25.3) <sup>f</sup>	<b>79.3 ± 0.2</b> (70.6) <sup>k</sup> ; (70.1) <sup>f</sup>	GS	[3]	340.0 [23]		24.7
<b>3,4-Diclorofenol</b>	355.0	26.4	66.7 ± 0.4					
95-77-2 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> O	<b>298.15</b>	<b>29.6</b> (30.0) <sup>f</sup> ; (31.0) <sup>f</sup>	<b>89.8 ± 0.4</b> (87.7) <sup>k</sup> ; (88.6) <sup>f</sup>	GS	[3]	341.0 [23]		24.7
<b>2-Fluoronitrobenzeno</b>	259.7	26.8	79.3 ± 0.8					
1493-27-2 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> FO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>19.0</b> (17.2) <sup>f</sup> ; (20.8) <sup>f</sup>	<b>78.4 ± 0.8</b> (70.4) <sup>k</sup> ; (71.3) <sup>f</sup>	DM	[24]	267.4		24.5
<b>3-Fluoronitrobenzeno</b>	264.3	23.4	73.1 ± 0.2					
402-67-5 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> FO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>17.1</b> (17.6) <sup>f</sup> ; (18.1) <sup>f</sup>	<b>72.3 ± 0.2</b> (70.6) <sup>k</sup> ; (71.3) <sup>f</sup>	DM	[24]	275.3		24.5
<b>4-Fluoronitrobenzeno</b>	275.0	23.0	71.5 ± 0.3					
350-46-9 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> FO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>18.9</b> (18.6) <sup>f</sup> ; (18.3) <sup>f</sup>	<b>70.9 ± 0.3</b> (71.2) <sup>k</sup> ; (71.3) <sup>f</sup>	DM	[24]	292.7		24.5

<b>2-iodonitrobenzeno</b>	297.1	31.5	90.6	ME	[25]	323.0 [9]	141.0 (g) <sup>o</sup> 172.0 (cr) <sup>o</sup>	31.0 <sup>p</sup>
609-73-4 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> INO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>31.3</b> (31.1) <sup>l</sup> ; (30.4) <sup>l</sup>	<b>90.6</b> (89.1) <sup>k</sup> ; (90.5) <sup>l</sup>					
<b>3-iodonitrobenzeno</b>	295.1	30.5	88.9	ME	[25]	311.0 [9]	141.0 (g) <sup>o</sup> 172.0 (cr) <sup>o</sup>	31.0 <sup>p</sup>
645-00-1 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> INO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>29.7</b> (30.4) <sup>l</sup> ; (28.8) <sup>l</sup>	<b>88.8</b> (88.7) <sup>k</sup> ; (90.5) <sup>l</sup>					
<b>4-iodonitrobenzeno</b>	322.2	33.9	93.9	ME	[25]	445.0 [9]	141.0 (g) <sup>o</sup> 172.0 (cr) <sup>o</sup>	31.0 <sup>p</sup>
636-98-6 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> INO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>38.3</b> (37.9) <sup>l</sup> ; (39.4) <sup>l</sup>	<b>94.6</b> (92.9) <sup>k</sup> ; (90.5) <sup>l</sup>					
<b>1,2-Dinitrobenzeno</b>	338.0	31.4	93.9 ± 0.9	GS	[26]	396.1 [23]	60.2 <sup>q</sup>	
528-29-0 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>38.9</b> (38.2) <sup>l</sup> ; (37.1) <sup>l</sup>	<b>95.5 ± 0.9</b> (95.8) <sup>k</sup> ; (94.6) <sup>l</sup>					
<b>1,4-Dinitrobenzeno</b>	338.3	32.6	91.9 ± 0.7	GS	[26]	446.0 [27]	60.2 <sup>q</sup>	
100-25-4 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>39.7</b> (41.0) <sup>l</sup> ; (39.3) <sup>l</sup>	<b>94.3 ± 0.7</b> (97.3) <sup>k</sup> ; (94.6) <sup>l</sup>					
<b>4-Bromofenol</b>	308.1	25.4	84.5 ± 0.1	DM	[28]	336.2	27.4	
106-41-2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> BrO	<b>298.15</b>	<b>27.4</b> (27.8) <sup>l</sup> ; (28.1) <sup>l</sup>	<b>84.8 ± 0.1</b> (85.5) <sup>k</sup> ; (86.1) <sup>l</sup>					
<b>3-Clorofenol</b>	291.0	24.0	77.1 ± 0.3	GS	[3]	305.8 [2]	26.0	
108-43-0 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClO	<b>298.15</b>	<b>22.6</b> (23.5) <sup>l</sup> ; (22.2) <sup>l</sup>	<b>76.9 ± 0.3</b> (79.4) <sup>k</sup> ; (80.4) <sup>l</sup>					
<b>4-Clorofenol</b>	292.3	24.8	79.0 ± 0.1	DM	[28]	317.6	23.1	
106-48-9 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClO	<b>298.15</b>	<b>23.8</b> (24.1) <sup>l</sup> ; (23.9) <sup>l</sup>	<b>78.9 ± 0.1</b> (79.8) <sup>k</sup> ; (80.4) <sup>l</sup>					
<b>2-Cloro-4-nitroanilina</b>	343.0	35.4	100.3 ± 1.6	ME	[29]	379.5 [9]	183.7 (cr) <sup>o</sup>	28.3 <sup>n</sup>
121-87-9 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>44.0</b> (44.8) <sup>l</sup> ; (39.8) <sup>l</sup>	<b>102.5 ± 1.6</b> (106.8) <sup>k</sup> ; (107.5) <sup>l</sup>					
<b>2-Cloro-5-nitroanilina</b>	333.0	34.4	99.3 ± 1.5	ME	[29]	392.0 [9]	183.7 (cr) <sup>o</sup>	28.3 <sup>n</sup>
6283-25-6 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>41.3</b> (41.6) <sup>l</sup> ; (39.8) <sup>l</sup>	<b>101.1 ± 1.5</b> (101.2) <sup>k</sup> ; (101.0) <sup>l</sup>					
<b>5-Cloro-2-nitroanilina</b>	333.2	34.8	99.2	ME	[29]	400.0 [9]	183.7 (cr) <sup>o</sup>	28.3 <sup>n</sup>
1635-61-6 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>41.1</b> (40.5) <sup>l</sup> ; (39.6) <sup>l</sup>	<b>99.9</b> (98.5) <sup>k</sup> ; (98.2) <sup>l</sup>					
<b>1-Amino-3,4-diclorobenzeno</b>	319.8	26.4	87.5 ± 0.1	GS	[11]	344.5	26.6	
95-76-1 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> N	<b>298.15</b>	<b>31.0</b> (31.4) <sup>l</sup> ; (30.3) <sup>l</sup>	<b>88.1 ± 0.1</b> (87.7) <sup>k</sup> ; (88.7) <sup>l</sup>					
<b>4-Fluorofenol</b>	291.3	21.1	74.3 ± 0.1	DM	[28]	321.0	24.0	
371-41-5 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> FO	<b>298.15</b>	<b>19.9</b> (19.7) <sup>l</sup> ; (21.6) <sup>l</sup>	<b>74.1 ± 0.1</b> (73.1) <sup>k</sup> ; (72.6) <sup>l</sup>					

<b>4-Iodofenol</b>	333.9	25.4	88.9 ± 0.2				
540-38-5 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> IO	<b>298.15</b>	<b>32.3</b> (33.0) <sup>j</sup> ; (32.6) <sup>j</sup>	<b>90.2 ± 0.2</b> (91.5) <sup>k</sup> ; (91.8) <sup>j</sup>	DM	[28]	366.4	35.4
<b>2-Nitrofenol</b>	298.8	21.8	75.4 ± 0.4				
88-75-5 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	22.0 (23.6) <sup>j</sup> ; (22.2) <sup>j</sup>	<b>75.4 ± 0.4</b> (77.5) <sup>k</sup> ; (77.4) <sup>j</sup>	GS	[30]	318.3 [2]	25.7
<b>3-Nitrofenol</b>	323.1	33.2	98.9 ± 0.6				
554-84-7 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>38.3</b> (36.3) <sup>j</sup> ; (37.7) <sup>j</sup>	<b>99.5 ± 0.6</b> (96.0) <sup>k</sup> ; (95.9) <sup>j</sup>	ME	[31]	369.0 [27]	25.7
<b>4-Nitrofenol</b>	356.0	30.5	98.9 ± 0.2				
100-02-7 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>41.7</b> (41.1) <sup>j</sup> ; (39.2) <sup>j</sup>	<b>100.4 ± 0.2</b> (102.5) <sup>k</sup> ; (102.4) <sup>j</sup>	GS	[30]	386.4 [27]	25.7
<b>Benzeno</b>	190.6	19.7	49.4				
71-43-2 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	<b>298.15</b>	<b>3.7<sup>j</sup></b> (4.1) <sup>j</sup> ; (4.8) <sup>j</sup>	<b>46.6<sup>j</sup></b> (48.6) <sup>k</sup> ; (47.3) <sup>j</sup>	ME TE	[32]	278.0 [23]	27.0
<b>1-Amino-4-clorobenzeno</b>	314.2	22.0	80.0 ± 0.2				
106-47-8 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ClN	<b>298.15</b>	<b>25.4</b> (26.7) <sup>j</sup> ; (26.2) <sup>j</sup>	<b>80.5 ± 0.2</b> (80.5) <sup>k</sup> ; (80.4) <sup>j</sup>	GS	[11]	342.8 [23]	28.9
<b>2-Aminonitrobenzeno</b>	327.9	28.2	87.2 ± 0.8				
88-74-4 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>33.7</b> (32.8) <sup>j</sup> ; (30.8) <sup>j</sup>	<b>89.0 ± 0.8</b> (89.6) <sup>k</sup> ; (90.0) <sup>j</sup>	GS	[26]	344.4 [23]	60.3 <sup>q</sup>
<b>Fenol</b>	297.6	19.2	68.7 ± 0.5				
108-95-2 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	<b>298.15</b>	<b>19.1</b> (19.3) <sup>j</sup> ; (18.4) <sup>j</sup>	<b>68.7 ± 0.5</b> (72.5) <sup>k</sup> ; (72.2) <sup>j</sup>	GS	[33]	314.1	19.8 <sup>n</sup>
<b>Catecol</b>	302.0	25.0	80.0 ± 0.5				
120-80-9 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>31.5</b> (31.4) <sup>j</sup> ; (28.0) <sup>j</sup>	<b>80.1 ± 0.5</b> (88.8) <sup>k</sup> ; (87.9) <sup>j</sup>	ME	[35]	377.6 [36]	21.8 <sup>n</sup>
<b>Hidroquinona</b>	350.4	32.9	104.0 ± 0.3				
123-31-9 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>43.5</b> (43.8) <sup>j</sup> ; (44.9) <sup>j</sup>	<b>105.0 ± 0.3</b> (105.3) <sup>k</sup> ; (103.6) <sup>j</sup>	GS	[36]	445.1	21.3
<b>Resorcinol (crl)</b>	343.7	29.3	95.8 ± 0.2				
108-46-3 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>38.1</b> (36.4) <sup>j</sup> ; (36.3) <sup>j</sup>	<b>95.4 ± 0.2</b> (97.5) <sup>k</sup>	GS	[36]	382.9 [37]	21.7
<b>Resorcinol (crlI)</b>	298.15	38.2	96.8 ± 0.2 (97.1) <sup>j</sup>			369.0 (Tr) <sup>s</sup> [37]	21.7
108-46-3 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	348.3	32.4	102.7 ± 0.3				
<b>1,2,3-Benzeno-triol</b>	<b>298.15</b>	<b>42.6</b> (41.4) <sup>j</sup> ; (42.1) <sup>j</sup>	<b>104.0 ± 0.3</b> (104.5) <sup>k</sup> ; (103.7) <sup>j</sup>	GS	[38]	405.6	24.6

<b>1,2,4-Benzeno-triol</b>	359.7	38.9	122.8				
533-73-3	<b>298.15</b>	<b>53.3</b>	<b>124.2 ± 0.6</b>				23.8
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>		(50.5) <sup>j</sup> ; (53.1) <sup>j</sup>	(118.7) <sup>k</sup> ; (119.3) <sup>j</sup>				
<b>1,3,5-Benzeno-triol</b>	368.8	52.0 (46.3)	133.7 ± 1.3				
108-73-6	<b>298.15</b>	<b>69.4; (63.7)<sup>i</sup></b>	<b>135.5 ± 1.3</b>				24.2
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>		(55.8) <sup>j</sup> ; (63.5) <sup>j</sup>	(124.2) <sup>k</sup> ; (122.1) <sup>j</sup>				
<b>1,3,5-Benzeno-triol</b>	393.0	41.2	126.9				
108-73-6	<b>298.15</b>	<b>62.2</b>	<b>129.2</b>				24.2
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>		(55.8) <sup>j</sup> ; (60.2) <sup>j</sup>	(124.2) <sup>k</sup> ; (122.1) <sup>j</sup>				
<b>1,2-Diaminobenzeno</b>	303.2	31.5	89.7 ± 0.4				
95-54-5	<b>298.15</b>	<b>32.3</b>	<b>89.8 ± 0.4</b>				20.5
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>		(35.1) <sup>j</sup> ; (32.9) <sup>j</sup>	(91.6) <sup>k</sup> ; (91.4) <sup>j</sup>				
<b>1,3-Diaminobenzeno</b>	312.2	32.5	95.1 ± 0.4				
108-45-2	<b>298.15</b>	<b>35.0</b>	<b>95.5 ± 0.4</b>				25.4
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>		(36.2) <sup>j</sup> ; (33.7) <sup>j</sup>	(95.9) <sup>k</sup> ; (97.2) <sup>j</sup>				
<b>1,4-Diaminobenzeno</b>	321.1	33.6	96.3 ± 0.4				
106-50-3	<b>298.15</b>	<b>37.5</b>	<b>96.8 ± 0.4</b>				21.4
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>		(40.5) <sup>j</sup> ; (38.7) <sup>j</sup>	(98.3) <sup>k</sup> ; (97.2) <sup>j</sup>				
<b>Acido pentafluorobenzóico</b>	346.8	21.9	91.3 ± 4.2				
602-94-8	<b>298.15</b>	<b>31.8</b>	<b>93.0 ± 4.2</b>				31.6
C <sub>7</sub> HF <sub>5</sub> O <sub>2</sub>		(33.2) <sup>j</sup> ; (34.5) <sup>j</sup>	(93.8) <sup>k</sup> ; (94.4) <sup>j</sup>				
<b>3-Fluorobenzonitrilo</b>	271.7	19.8	66.1 ± 0.3				
403-54-3	<b>298.15</b>	<b>15.8</b>	<b>65.4 ± 0.3</b>				24.6
C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> FN		(16.0) <sup>j</sup> ; (15.0) <sup>j</sup>	(65.5) <sup>k</sup> ; (66.5) <sup>j</sup>				
<b>4-Fluorobenzonitrilo</b>	280.7	20.6	68.2 ± 0.1				
1194-02-1	<b>298.15</b>	<b>17.6</b>	<b>67.7 ± 0.1</b>				24.6
C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> FN		(17.3) <sup>j</sup> ; (17.5) <sup>j</sup>	(66.2) <sup>k</sup> ; (66.5) <sup>j</sup>				
<b>2-Nitrobenzonitrilo</b>	304.1	37.1	87.9 ± 1.4				
612-24-8	<b>298.15</b>	<b>38.0</b>	<b>88.1 ± 0.4</b>				25.7 <sup>n</sup>
C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		(35.2) <sup>j</sup> ; (32.4) <sup>j</sup>	(89.9) <sup>k</sup> ; (89.7) <sup>j</sup>				
<b>3-Nitrobenzonitrilo</b>	315.5	32.7	92.2 ± 0.1				
619-24-9	<b>298.15</b>	<b>36.0</b>	<b>92.8 ± 0.1</b>				34.6 <sup>q</sup>
C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		(35.7) <sup>j</sup> ; (35.3) <sup>j</sup>	(90.1) <sup>k</sup> ; (89.7) <sup>j</sup>				
<b>4-Nitrobenzonitrilo</b>	313.4	33.4	90.5 ± 1.3				
619-72-7	<b>298.15</b>	<b>36.2</b>	<b>91.1 ± 1.3</b>				36.1 <sup>q</sup>
C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		(37.4) <sup>j</sup> ; (36.2) <sup>j</sup>	(91.1) <sup>k</sup> ; (89.7) <sup>j</sup>				
<b>Acido 2-bromobenzóico</b>	338.0	35.7	106.8 ± 0.6				
88-65-3	<b>298.15</b>	<b>44.1</b>	<b>107.7 ± 0.6</b>				26.0 <sup>u</sup>
C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> BrO <sub>2</sub>		(43.4) <sup>j</sup> ; (45.0) <sup>j</sup>	(105.7) <sup>k</sup> ; (106.4) <sup>j</sup>				

<b>Ácido 3-bromobenzoico</b>	337.6	35.3	104.2 ± 0.7	ME	[46]	430.1	26.0 <sup>u</sup>
585-76-2 C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> BrO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>43.4</b> (43.9) <sup>j</sup> ; (44.1) <sup>j</sup>	<b>105.2 ± 0.6</b> (106.0) <sup>k</sup> ; (106.4) <sup>j</sup>				
<b>Ácido 4-bromobenzoico</b>	357.7	37.1	107.4 ± 0.5	ME	[46]	526.3	26.0 [47]
586-76-5 C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> BrO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>48.9</b> (49.3) <sup>j</sup> ; (51.6) <sup>j</sup>	<b>108.9 ± 0.5</b> (109.0) <sup>k</sup> ; (106.4) <sup>j</sup>				
<b>Ácido 2-clorobenzoico</b>	330.0	34.7	105.0 ± 0.5	ME	[46]	414.0	25.0 <sup>u</sup>
118-91-2 C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> ClO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>41.5</b> (40.4) <sup>j</sup> ; (43.6) <sup>j</sup>	<b>105.9 ± 0.5</b> (100.3) <sup>k</sup> ; (100.7) <sup>j</sup>				
<b>Ácido 3-clorobenzoico</b>	330.1	34.6	101.2 ± 0.5	ME	[46]	427.9	25.0 <sup>u</sup>
535-80-8 C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> ClO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>41.1</b> (41.2) <sup>j</sup> ; (42.6) <sup>j</sup>	<b>102.5 ± 0.5</b> (100.8) <sup>k</sup> ; (100.7) <sup>j</sup>				
<b>Ácido 4-clorobenzoico</b>	344.6	36.6	103.3 ± 0.5	ME	[46]	512.5	25.0 [47]
74-11-3 C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> ClO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>45.7</b> (45.9) <sup>j</sup> ; (48.5) <sup>j</sup>	<b>104.5 ± 0.5</b> (103.4) <sup>k</sup> ; (100.7) <sup>j</sup>				
<b>Ácido 2-fluorobenzoico</b>	316.1	31.9	93.9 ± 0.5	ME	[48]	397.5	25.0 <sup>u</sup>
445-29-4 C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> FO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>35.5</b> (34.8) <sup>j</sup> ; (36.6) <sup>j</sup>	<b>94.4 ± 0.5</b> (93.1) <sup>k</sup> ; (92.9) <sup>j</sup>				
<b>Ácido 3-Fluorobenzoico</b>	310.2	32.0	93.3 ± 0.5	ME	[48]	396.7	25.0 <sup>u</sup>
455-38-9 C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> FO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>34.4</b> (34.8) <sup>j</sup> ; (36.2) <sup>j</sup>	<b>93.6 ± 0.5</b> (93.0) <sup>k</sup> ; (92.9) <sup>j</sup>				
<b>Ácido 4-Fluorobenzoico</b>	370.0	23.6	91.0 ± 0.8	GS	[6]	451.2 [49]	25.0 [47]
456-22-4 C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> FO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>36.9</b> (37.8) <sup>j</sup> ; (38.8) <sup>j</sup>	<b>92.8 ± 0.8</b> (94.7) <sup>k</sup> ; (92.9) <sup>j</sup>				
<b>Ácido 2-Iodobenzoico</b>	352.2	36.1	111.4 ± 0.8	ME	[48]	434.6	26.0 <sup>u</sup>
88-67-5 C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> IO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>47.8</b> (47.6) <sup>j</sup> ; (48.4) <sup>j</sup>	<b>112.8 ± 0.8</b> (111.2) <sup>k</sup> ; (112.1) <sup>j</sup>				
<b>Ácido 3-Iodobenzoico</b>	355.2	36.5	109.6 ± 0.5	ME	[48]	460.4	26.0 <sup>u</sup>
618-51-9 C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> IO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>48.4</b> (49.1) <sup>j</sup> ; (49.0) <sup>j</sup>	<b>111.1 ± 0.5</b> (112.0) <sup>k</sup> ; (112.1) <sup>j</sup>				
<b>Ácido 4-Iodobenzoico</b>	372.1	37.9	111.0 ± 0.5	ME	[48]	543.7	26.0 [47]
619-58-9 C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> IO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>52.6</b> (53.7) <sup>j</sup> ; (54.7) <sup>j</sup>	<b>112.9 ± 0.5</b> (114.5) <sup>k</sup> ; (112.1) <sup>j</sup>				
<b>Ácido 2-Nitrobenzoico</b>	356.0	37.4	115.8 ± 0.5	ME	[50]	419.0 [23]	191.6 (cr) [51]
552-16-9 C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>50.2</b> (49.8) <sup>j</sup> ; (50.0) <sup>j</sup>	<b>117.5 ± 0.5</b> (115.1) <sup>k</sup> ; (116.2) <sup>j</sup>				29.5 <sup>n</sup>
<b>Ácido 3-Nitrobenzoico</b>	354.2	36.3	107.2 ± 0.4	ME	[50]	414.3 [23]	173.2 (cr) [51]
121-92-6 C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>47.7</b> (49.6) <sup>j</sup> ; (45.2) <sup>j</sup>	<b>108.9 ± 0.4</b> (114.9) <sup>k</sup> ; (116.2) <sup>j</sup>				26.7 <sup>n</sup>



<b>Ácido 4-Nitrobenzóico</b>	374.0	38.2	115.4 ± 0.6	ME	[50]	512.4 [23]	16 [47]
62-23-7 C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>54.0</b> (55.1) <sup>f</sup> ; (54.8) <sup>f</sup>	<b>116.6 ± 0.6</b> (118.0) <sup>k</sup> ; (116.2) <sup>f</sup>				
<b>2-Fluorobenzamida</b>	347.8	26.0	93.0 ± 0.1	DM	[52]	388.5	26.0
445-28-3 C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> FNO	<b>298.15</b>	<b>35.6</b> (36.7) <sup>f</sup> ; (36.1) <sup>f</sup>	<b>94.3 ± 0.1</b> (94.0) <sup>k</sup> ; (93.5) <sup>f</sup>				
<b>3-Fluorobenzamida</b>	366.6	28.3	102.9 ± 0.1	DM	[52]	401.6	26.0
455-37-8 C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> FNO	<b>298.15</b>	<b>42.4</b> (42.2) <sup>f</sup> ; (42.3) <sup>f</sup>	<b>104.7 ± 0.1</b> (102.9) <sup>k</sup> ; (102.8) <sup>f</sup>				
<b>4-Fluorobenzamida</b>	384.9	26.2	100.5 ± 0.1	DM	[52]	429.2	26.0
824-75-9 C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> FNO	<b>298.15</b>	<b>43.2</b> (43.7) <sup>f</sup> ; (42.8) <sup>f</sup>	<b>102.8 ± 0.1</b> (103.8) <sup>k</sup> ; (102.8) <sup>f</sup>				
<b>Ácido Benzóico</b>	307.1	32.3	90.0 ± 0.5	ME	[53]	395.5 [54]	22.0 [47]
65-85-0 C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>34.0</b> (34.7) <sup>f</sup> ; (34.3) <sup>f</sup>	<b>90.2 ± 0.5</b> (92.6) <sup>k</sup> ; (92.5) <sup>f</sup>				
<b>Ácido Benzóico</b>	336.1	26.8	90.0 ± 0.5	DM	[55]	395.5 [54]	22.0 [47]
65-85-0 C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>34.0</b> (34.7) <sup>f</sup> ; (34.6) <sup>f</sup>	<b>90.8 ± 0.5</b> (92.6) <sup>k</sup> ; (92.5) <sup>f</sup>				
<b>3-Hidroxibenzaldeído</b>	321.0	33.2	99.7 ± 0.6	ME	[56]	374.0 [9]	21.0
100-83-4 C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>38.0</b> (37.4) <sup>f</sup> ; (38.3) <sup>f</sup>	<b>100.1 ± 0.6</b> (98.2) <sup>k</sup> ; (98.1) <sup>f</sup>				
<b>4-Hidroxibenzaldeído</b>	333.0	34.4	101.8 ± 0.5	ME	[56]	390.8 [57]	21.0
123-08-0 C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>41.4</b> (42.2) <sup>f</sup> ; (40.5) <sup>f</sup>	<b>102.5 ± 0.5</b> (104.7) <sup>k</sup> ; (104.6) <sup>f</sup>				
<b>Ácido 2-hidroxibenzoico</b>	322.0	33.4	94.1 ± 0.4	TE	[58]	432.0 [23]	27.0 <sup>u</sup>
69-72-7 C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>38.2</b> (40.3) <sup>f</sup> ; (38.8) <sup>f</sup>	<b>94.8 ± 0.4</b> (99.6) <sup>k</sup> ; (98.9) <sup>f</sup>				
<b>Ácido 4-hidroxibenzoico</b>	376.2	39.3	119.0 ± 0.4	ME	[47]	489.0 [59]	27.0
99-96-7 C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>56.1</b> (57.1) <sup>f</sup> ; (55.9) <sup>f</sup>	<b>121.1 ± 0.4</b> (124.3) <sup>k</sup> ; (123.9) <sup>f</sup>				
<b>2,3-Dihidroxibenzoico</b>	354.2	36.5	109.1 ± 0.8	ME	[60]	476.6	28.0
303-38-8 C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>48.1</b> (51.2) <sup>f</sup> ; (49.7) <sup>f</sup>	<b>110.7 ± 0.8</b> (115.3) <sup>k</sup> ; (114.6) <sup>f</sup>				
<b>2,5-Dihidroxibenzoico</b>	380.5	39.6	128.1 ± 1.3	ME	[60]	476.2	28.0
490-79-9 C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>59.0</b> (59.9) <sup>f</sup> ; (60.0) <sup>f</sup>	<b>130.4 ± 1.3</b> (129.8) <sup>k</sup> ; (130.4) <sup>f</sup>				
<b>Benzamida</b>	369.6	27.8	100.9 ± 0.1	DM	[61]	401.3	23.8
55-21-0 C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO	<b>298.15</b>	<b>42.1</b> (42.2) <sup>f</sup> ; (41.1) <sup>f</sup>	<b>102.6 ± 0.1</b> (102.5) <sup>k</sup> ; (102.4) <sup>f</sup>				

<b>Ácido 2-aminobenzoico (crl)</b>									
118-92-3	336.6	35.3	100.0 ± 1.0	TE	[62]	417.8 [2]			25.0 <sup>u</sup>
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>42.8</b> (40.7) <sup>j</sup> ; (41.2) <sup>j</sup>	<b>100.9 ± 1.0</b> (99.2) <sup>k</sup> ; (99.0) <sup>j</sup>						
<b>Ácido 4-aminobenzoico (crl)</b>									
150-13-0	373.0	38.5	112.3 ± 1.0	TE	[62]	458.7 [63]			25.0 [47]
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>53.5</b> (52.9) <sup>j</sup> ; (50.6) <sup>j</sup>	<b>114.1 ± 1.0</b> (117.4) <sup>k</sup>						
<b>Ácido 4-aminobenzoico (crlII)</b>									
150-13-0	<b>298.15</b>	<b>54.3</b>	<b>118.3 ± 1.0</b> (117.5) <sup>j</sup>			355.2 (Tr) <sup>s</sup> [63]			25.0
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>									
<b>2-Metil-5-nitrofenol</b>									
5428-54-6	353.8	28.3	101.1 ± 0.3	GS	[30]	386.0			29.9
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>41.4</b> (38.7) <sup>j</sup> ; (44.1) <sup>j</sup>	<b>102.7 ± 0.3</b> (99.4) <sup>k</sup> ; (98.9) <sup>j</sup>						
<b>3-Metil-4-nitrofenol</b>									
2581-34-2	354.8	33.0	106.7 ± 0.4	GS	[30]	401.0			29.9
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>44.9</b> (45.0) <sup>j</sup> ; (44.1) <sup>j</sup>	<b>108.3 ± 0.4</b> (108.4) <sup>k</sup> ; (108.5) <sup>j</sup>						
<b>5-Metil-2-nitrofenol</b>									
700-38-9	307.2	24.1	81.1 ± 0.3	GS	[30]	327.8			29.9
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>25.8</b> (27.3) <sup>j</sup> ; (25.8) <sup>j</sup>	<b>81.4 ± 0.3</b> (83.2) <sup>k</sup> ; (83.5) <sup>j</sup>						
<b>2-Aminobenzamida</b>									
88-68-6	346.1	36.4	105.7 ± 0.2	ME	[64]	384.4			24.8
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	<b>298.15</b>	<b>46.1</b> (45.9) <sup>j</sup> ; (42.4) <sup>j</sup>	<b>106.8 ± 0.2</b> (107.9) <sup>k</sup> ; (108.9) <sup>j</sup>						
<b>3-Aminobenzamida (crl)</b>									
3544-24-9	369.1	41.6	123.4 ± 0.3	ME	[64]	387.5			24.8
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	<b>298.15</b>	<b>57.5</b> (55.9) <sup>j</sup> ; (52.2) <sup>j</sup>	<b>125.3 ± 0.2</b> (124.9) <sup>k</sup>						
<b>3-Aminobenzamida (crlII)</b>									
3544-24-9	<b>298.15</b>	<b>57.8</b>	<b>128.6 ± 0.3</b> (127.4) <sup>j</sup>		[64]	352.4 (Tr) <sup>s</sup>			24.8
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O									
<b>4-Aminobenzamida</b>									
2835-68-9	400.1	41.6	128.5 ± 0.2	ME	[64]	457.6			24.7
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	<b>298.15</b>	<b>64.1</b> (63.7) <sup>j</sup> ; (59.2) <sup>j</sup>	<b>131.0 ± 0.4</b> (133.0) <sup>k</sup> ; (133.9) <sup>j</sup>						
<b>2-Cresol</b>									
95-48-7	288.2	21.4	76.0 ± 0.8	GS	[33]	304.1 [65]	154.6 (cr) [66]		23.9 <sup>n</sup>
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	298.15	<b>19.5</b> (20.3) <sup>j</sup> ; (21.5) <sup>j</sup>	<b>75.7 ± 0.8</b> (75.1) <sup>k</sup> ; (75.3) <sup>j</sup>						
<b>4-Cresol</b>									
106-44-5	290.2	23.1	73.9 ± 1.5	GS	[33]	307.0 [65]	163.5 (cr) [67] 125.0 (g) [68]		38.5 <sup>p</sup>
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	<b>298.15</b>	<b>21.7</b> (22.1) <sup>j</sup> ; (20.6) <sup>j</sup>	<b>73.6 ± 1.5</b> (77.8) <sup>k</sup> ; (78.3) <sup>j</sup>						
<b>2-Metilresorcinol</b>									
608-25-3	319.0	31.9	98.8 ± 0.5	ME	[69]	390.0 [9]			18.0
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>37.8</b> (38.4) <sup>j</sup> ; (38.7) <sup>j</sup>	<b>99.2 ± 0.5</b> (100.6) <sup>k</sup> ; (100.2) <sup>j</sup>						

<b>4-Metilresorcinol</b>	325.0	32.8	106.8 ± 0.9	ME	[69]	379.0 [9]	18.0
496-73-1 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>40.0</b> (39.4) <sup>f</sup> ; (42.3) <sup>f</sup>	<b>107.3 ± 0.9</b> (102.8) <sup>k</sup> ; (103.2) <sup>f</sup>				
<b>5-Metilresorcinol</b>	330.0	33.2	102.3 ± 0.7	ME	[69]	382.0 [9]	18.0
504-15-4 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>40.9</b> (39.6) <sup>f</sup> ; (40.2) <sup>f</sup>	<b>102.9 ± 0.7</b> (102.9) <sup>k</sup> ; (103.2) <sup>f</sup>				
<b>Metilhidroquinona</b>	333.0	33.6	107.8 ± 1.1	ME	[69]	402.0 [9]	18.0
95-71-6 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>42.4</b> (42.9) <sup>f</sup> ; (44.2) <sup>f</sup>	<b>108.4 ± 1.1</b> (106.9) <sup>k</sup> ; (106.7) <sup>f</sup>				
<b>Ácido 4-cianobenzóico</b>	364.2	37.4	109.4 ± 0.4	ME	[47]	495.4	28.0 [47]
619-65-8 C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>50.7</b> (52.0) <sup>f</sup> ; (51.0) <sup>f</sup>	<b>111.2 ± 0.4</b> (112.0) <sup>k</sup> ; (111.3) <sup>f</sup>				
<b>Metil 4-bromobenzoato</b>	321.1	24.6	88.7 ± 0.1	DM	[70]	351.2	27.5
619-42-1 C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> BrO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>29.2</b> (29.1) <sup>f</sup> ; (31.4) <sup>f</sup>	<b>89.4 ± 0.1</b> (88.2) <sup>k</sup> ; (87.8) <sup>f</sup>				
<b>Ácido 2-(clorofenil)acético</b>	330.2	34.1	108.7 ± 0.5	ME	[71]	367.4	28.7 <sup>n</sup>
2444-36-2 C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>41.3</b> (41.4) <sup>f</sup> ; (42.8) <sup>f</sup>	<b>109.5 ± 0.5</b> (108.3) <sup>k</sup> ; (108.4) <sup>f</sup>				
<b>Ácido 3-(clorofenil)acético</b>	327.1	34.1	107.5 ± 0.6	ME	[71]	349.8	28.7 <sup>n</sup>
1878-65-5 C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>40.7</b> (40.4) <sup>f</sup> ; (41.2) <sup>f</sup>	<b>108.4 ± 0.6</b> (107.8) <sup>k</sup> ; (108.4) <sup>f</sup>				
<b>Ácido 4-(clorofenil)acético</b>	333.2	34.4	107.3 ± 0.6	ME	[71]	377.9	28.7 <sup>n</sup>
1878-66-6 C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>42.1</b> (42.0) <sup>f</sup> ; (42.7) <sup>f</sup>	<b>108.2 ± 0.6</b> (108.7) <sup>k</sup> ; (108.4) <sup>f</sup>				
<b>Metil 4-clorobenzoato</b>	294.3	25.8	83.5 ± 0.2	DM	[70]	315.1	23.8
1126-46-1 C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>24.1</b> (24.4) <sup>f</sup> ; (26.2) <sup>f</sup>	<b>83.4 ± 0.2</b> (81.9) <sup>k</sup> ; (82.1) <sup>f</sup>				
<b>Metil 4-fluorobenzoato</b>	--	--	--	DM	[70]	273.7	20.0
403-33-8 C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> FO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>17.2</b> (17.4) <sup>f</sup> ; (18.1) <sup>f</sup>	<b>72.6 ± 0.1</b> (73.8) <sup>k</sup> ; (74.3) <sup>f</sup>				
<b>Metil 4-iodobenzoto</b>	346.7	25.3	95.2 ± 0.2	DM	[70]	386.7	35.4
619-44-3 C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> IO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>35.2</b> (34.5) <sup>f</sup> ; (37.4) <sup>f</sup>	<b>97.0 ± 0.4</b> (94.3) <sup>k</sup> ; (93.4) <sup>f</sup>				
<b>Ácido 2-metil-3-nitrobenzóico</b>	364.2	37.3	117.3 ± 0.6	ME	[72]	456.6	34.0
1975-50-4 C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>51.8</b> (53.5) <sup>f</sup> ; (53.1) <sup>f</sup>	<b>119.5 ± 0.6</b> (119.1) <sup>k</sup> ; (119.2) <sup>f</sup>				
<b>Ácido 2-metil-6-nitrobenzóico</b>	362.2	37.5	117.8 ± 0.6	ME	[72]	428.1	34.0
13506-76-8 C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>52.0</b> (51.9) <sup>f</sup> ; (51.8) <sup>f</sup>	<b>120.0 ± 0.6</b> (118.2) <sup>k</sup> ; (119.2) <sup>f</sup>				

<b>Ácido 3-metil-2-nitrobenzóico</b> 5437-38-7 C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	378.2 <b>298.15</b>	38.8 <b>56.4</b> (57.3) <sup>l</sup> ; (57.9) <sup>l</sup>	121.7 ± 0.5 <b>124.4 ± 0.5</b> (122.9) <sup>k</sup> ; (122.3) <sup>l</sup>	ME	[72]	494.9	34.0
<b>Ácido 3-metil-4-nitrobenzóico</b> 3113-71-1 C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	371.2 <b>298.15</b>	38.5 54.3 (56.9) <sup>l</sup> ; (54.9) <sup>l</sup>	116.8 ± 0.6 <b>119.3 ± 0.6</b> (122.7) <sup>k</sup> ; (122.3) <sup>l</sup>	ME	[72]	489.1	34.0
<b>Ácido 4-metil-3-nitrobenzóico</b> 96-98-0 C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	370.1 <b>298.15</b>	37.8 <b>53.3</b> (55.3) <sup>l</sup> ; (52.9) <sup>l</sup>	116.1 ± 0.6 <b>118.6 ± 0.6</b> (121.8) <sup>k</sup> ; (122.3) <sup>l</sup>	ME	[72]	459.8	34.0
<b>Ácido 5-metil-2-nitrobenzóico</b> 3113-72-2 C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	363.1 <b>298.15</b>	37.3 <b>51.6</b> (52.4) <sup>l</sup> ; (50.0) <sup>l</sup>	116.5 ± 0.3 <b>118.7 ± 0.3</b> (120.2) <sup>k</sup> ; (122.3) <sup>l</sup>	ME	[72]	408.5	34.0
<b>Ácido 3-metoxi-2-nitrobenzóico</b> 4920-80-3 C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>5</sub>	404.2 <b>298.15</b>	43.6 <b>68.4</b> (62.4) <sup>l</sup> ; (67.8) <sup>l</sup>	136.6 ± 1.3 <b>139.6 ± 1.3</b> (130.0) <sup>k</sup> ; (128.1) <sup>l</sup>	ME	[50]	528.0 [9]	44.0 <sup>v</sup>
<b>Ácido 3-metoxi-4-nitrobenzóico</b> 5081-36-7 C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>5</sub>	395.0 <b>298.15</b>	40.4 61.4 (61.1) <sup>l</sup> ; (61.0) <sup>l</sup>	126.5 ± 1.1 <b>129.0 ± 1.1</b> (129.3) <sup>k</sup> ; (128.1) <sup>l</sup>	ME	[50]	507.0 [9]	44.0 <sup>v</sup>
<b>Ácido 4-metoxi-3-nitrobenzóico</b> 89-41-8 C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>5</sub>	394.0 <b>298.15</b>	40.0 <b>61.1</b> (58.8) <sup>l</sup> ; (58.9) <sup>l</sup>	126.5 ± 0.8 <b>129.4 ± 0.8</b> (128.1) <sup>k</sup> ; (128.1) <sup>l</sup>	ME	[50]	466.0 [9]	44.0 <sup>v</sup>
<b>Ácido 2-metilbenzóico</b> 118-90-1 C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	306.4 <b>298.15</b>	34.1 <b>35.7</b> (35.2) <sup>l</sup> ; (36.1) <sup>l</sup>	95.6 ± 0.1 <b>95.7 ± 0.1</b> (94.9) <sup>k</sup> ; (95.6) <sup>l</sup>	ME	[73]	376.9 [2]	27.0 <sup>u</sup>
<b>Ácido 3-metilbenzóico</b> 99-04-7 C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	313.4 <b>298.15</b>	34.1 <b>36.3</b> (37.2) <sup>l</sup> ; (37.1) <sup>l</sup>	96.5 ± 0.3 <b>97.0 ± 0.3</b> (97.7) <sup>k</sup> ; (98.6) <sup>l</sup>	ME	[73]	381.9 [2]	27.0 <sup>u</sup>
<b>Ácido 4-metilbenzóico</b> 99-94-5 C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	328.5 <b>298.15</b>	34.2 <b>40.1</b> (41.1) <sup>l</sup> ; (41.4) <sup>l</sup>	97.0 ± 0.1 <b>97.6 ± 0.1</b> (99.8) <sup>k</sup> ; (98.6) <sup>l</sup>	ME	[74]	452.3 [75]	20.0 [47]
<b>Ácido 2-fenilacético</b> 103-82-2 C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	313.2 <b>298.15</b>	32.0 <b>35.2</b> (35.9) <sup>l</sup> ; (36.4) <sup>l</sup>	98.6 ± 0.6 <b>99.0 ± 0.6</b> (100.7) <sup>k</sup> ; (100.2) <sup>l</sup>	ME	[76]	350.8	27.0
<b>Ácido 2-metoxibenzóico</b> 579-75-9 C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	327.4 <b>298.15</b>	35.9 <b>42.1</b> (41.5) <sup>l</sup> ; (41.2) <sup>l</sup>	104.7 <b>105.6</b> (106.4) <sup>k</sup> ; (107.3) <sup>l</sup>	ME	[77]	374.6 [78]	30.0 <sup>u</sup>
<b>Ácido 3-metoxibenzóico</b> 586-38-9 C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	327.1 <b>298.15</b>	35.8 <b>42.2</b> (43.4) <sup>l</sup> ; (42.9) <sup>l</sup>	107.5 <b>108.3</b> (109.2) <sup>k</sup> ; (110.3) <sup>l</sup>	ME	[77]	379.0 [78]	30.0 <sup>u</sup>

Ácido 4-metoxibenzoico								
100-09-4	345.0	38.2	109.8 ± 0.6	ME	[77]	455.6 [78]		30.0 [47]
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>48.0</b> (47.7) <sup>j</sup> ; (48.7) <sup>j</sup>	<b>111.2 ± 0.6</b> (111.6) <sup>k</sup> ; (110.3) <sup>j</sup>					
Metil 4-hidroxibenzoato								
99-76-3	367.55	28.3	106.3 ± 0.1	DM	[79]	399.4		27.0
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>43.2</b> (41.7) <sup>j</sup> ; (44.0) <sup>j</sup>	<b>108.3 ± 0.1</b> (106.1) <sup>k</sup> ; (105.3) <sup>j</sup>					
N-Metilbenzamida								
613-93-4	336.8	30.5	99.9 ± 0.6	DM	[61]	347.4		27.3
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO	<b>298.15</b>	<b>38.5</b> (38.7) <sup>j</sup> ; (37.2) <sup>j</sup>	<b>101.0 ± 0.6</b> (101.1) <sup>k</sup> ; (101.0) <sup>j</sup>					
2-Metilbenzamida								
527-85-5	336.1	35.7	105.0 ± 0.3	ME	[80]	415.1		27.0
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO	<b>298.15</b>	<b>43.6</b> (44.5) <sup>j</sup> ; (43.8) <sup>j</sup>	<b>106.1 ± 0.3</b> (105.8) <sup>k</sup> ; (105.4) <sup>j</sup>					
3-Metilbenzamida								
618-47-3	336.1	35.2	106.8 ± 0.3	ME	[80]	366.7		27.0
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO	<b>298.15</b>	<b>43.4</b> (43.4) <sup>j</sup> ; (41.9) <sup>j</sup>	<b>107.8 ± 0.3</b> (106.9) <sup>k</sup> ; (108.5) <sup>j</sup>					
4-Metilbenzamida								
619-55-6	350.1	36.3	108.3 ± 0.3	ME	[80]	433.2		27.0
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO	<b>298.15</b>	<b>47.1</b> (47.2) <sup>j</sup> ; (46.6) <sup>j</sup>	<b>109.6 ± 0.3</b> (109.0) <sup>k</sup> ; (108.5) <sup>j</sup>					
Ácido 2-amino-3-metilbenzoico								
4389-45-1	350.2	35.8	105.8 ± 0.8	ME	[81]	447.4		29.0
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>46.3</b> (45.5) <sup>j</sup> ; (46.2) <sup>j</sup>	<b>107.3 ± 0.8</b> (105.5) <sup>k</sup> ; (105.1) <sup>j</sup>					
Ácido 2-amino-5-metilbenzoico								
2941-78-8	353.2	36.2	108.9 ± 0.5	ME	[81]	450.0		29.0
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>47.7</b> (45.6) <sup>j</sup> ; (48.1) <sup>j</sup>	<b>110.6 ± 0.5</b> (105.6) <sup>k</sup> ; (105.1) <sup>j</sup>					
Ácido 3-amino-2-metilbenzoico (crl)								
52130-17-3	374.2	38.3	125.6 ± 0.8	ME	[81]	458.8		29.9
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>55.5</b> (54.3) <sup>j</sup> ; (56.5) <sup>j</sup>	<b>125.6</b> (120.2) <sup>k</sup>					
Ácido 3-amino-2-metilbenzoico (crlII)								
52130-17-3	298.15	56.3	<b>127.8 ± 0.8</b> (120.5) <sup>j</sup>	[81]		452.0 (Tr) <sup>s</sup>		29.0
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>								
Ácido 3-amino-4-metilbenzoico								
2458-12-0	370.2	38.1	117.3 ± 0.9	ME	[81]	438.8		29.0
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>53.8</b> (54.8) <sup>j</sup> ; (52.1) <sup>j</sup>	<b>119.4 ± 0.9</b> (122.2) <sup>k</sup> ; (123.6) <sup>j</sup>					
Ácido 4-amino-3-metilbenzoico								
2486-70-6	375.2	38.6	119.8 ± 0.7	ME	[81]	439.4		29.0
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>55.5</b> (54.8) <sup>j</sup> ; (53.5) <sup>j</sup>	<b>122.0 ± 0.7</b> (122.2) <sup>k</sup> ; (123.6) <sup>j</sup>					
2-Metoxibenzamida								
2439-77-2	346.1	36.2	109.9 ± 0.4	ME	[82]	401.7		28.5
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>46.5</b> (47.1) <sup>j</sup> ; (45.7) <sup>j</sup>	<b>111.3 ± 0.4</b> (111.1) <sup>k</sup> ; (111.0) <sup>j</sup>					

<b>3-Metoxibenzamida</b>	358.1	37.7	118.1 ± 0.4	ME	[82]	407.2	28.5
5813-86-5 C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>51.3</b> (52.1) <sup>f</sup> ; (50.5) <sup>f</sup>	<b>119.8 ± 0.4</b> (119.8) <sup>k</sup> ; (120.2) <sup>f</sup>				
<b>4-Metoxibenzamida</b>	368.1	38.6	117.3 ± 0.4	ME	[82]	440.7	28.4
3424-93-9 C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>53.8</b> (54.0) <sup>f</sup> ; (52.1) <sup>f</sup>	<b>119.3 ± 0.4</b> (120.8) <sup>k</sup> ; (120.2) <sup>f</sup>				
<b>Metil 3-aminobenzoato</b>	316.4	30.8	94.1 ± 0.1	DM	[83]	325.3	28.0
4518-10-9 C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>34.5</b> (34.8) <sup>f</sup> ; (32.6) <sup>f</sup>	<b>94.6 ± 0.1</b> (97.8) <sup>k</sup> ; (98.8) <sup>f</sup>				
<b>Metil 4-aminobenzoato</b>	356.7	28.6	101.7 ± 0.2	DM	[83]	384.2	28.0
619-45-4 C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>40.7</b> (42.0) <sup>f</sup> ; (40.6) <sup>f</sup>	<b>103.4 ± 0.2</b> (105.6) <sup>k</sup> ; (105.3) <sup>f</sup>				
<b>Ácido 4-(metilamino)benzoico (crl)</b>	298.15	54.3	120.2 ± 0.4	ME	[47]	435.9	32.0
10541-83-0 C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>		(55.1) <sup>f</sup> ; (52.3) <sup>f</sup>	(122.6) <sup>k</sup>				
<b>Ácido 4-(metilamino)benzoico (crl)</b>	370.3	39.1	121.6 ± 0.4				
10541-83-0 C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>55.3</b> (124.9) <sup>f</sup>	<b>123.9</b> (124.9) <sup>f</sup>		[47]	410.0 (Tr) <sup>s</sup>	32.0
<b>Ácido 2-amino-3-metoxibenzóico</b>	359.2	37.4	113.3 ± 0.8	ME	[84]	443.0	35.0
3177-80-8 C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>50.5</b> (50.0) <sup>f</sup> ; (50.3) <sup>f</sup>	<b>115.5 ± 0.8</b> (114.4) <sup>k</sup> ; (113.7) <sup>f</sup>				
<b>Ácido 2-amino-5-metoxibenzóico</b>	364.2	38.1	116.9 ± 0.8	ME	[84]	425.0	35.0
6705-03-9 C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>52.6</b> (50.7) <sup>f</sup> ; (51.2) <sup>f</sup>	<b>119.3 ± 0.8</b> (116.4) <sup>k</sup> ; (116.8) <sup>f</sup>				
<b>Ácido 3-amino-4-metoxibenzóico</b>	389.4	40.4	127.4 ± 0.8	ME	[84]	477.9	35.0
2840-26-8 C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>61.3</b> (61.8) <sup>f</sup> ; (60.2) <sup>f</sup>	<b>130.7 ± 0.8</b> (132.4) <sup>k</sup> ; (132.2) <sup>f</sup>				
<b>Ácido 3-amino-5-metoxibenzóico</b>	390.2	40.7	132.8 ± 1.0	ME	[84]	456.9	35.0
74165-74-5 C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>62.9</b> (62.2) <sup>f</sup> ; (61.9) <sup>f</sup>	<b>136.1 ± 1.0</b> (134.4) <sup>k</sup> ; (135.3) <sup>f</sup>				
<b>4-amino-3-metoxibenzóico</b>	384.2	40.3	128.9 ± 1.2	ME	[84]	462.4	35.0
2486-69-3 C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>60.5</b> (60.9) <sup>f</sup> ; (60.0) <sup>f</sup>	<b>132.0 ± 1.2</b> (131.9) <sup>k</sup> ; (132.2) <sup>f</sup>				
<b>2,3-xilenol</b>	302.6	24.4	84.0 ± 1.0	GS	[33]	345.7 [65]	29.8 <sup>x</sup>
526-75-0 C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	<b>298.15</b>	<b>25.3</b> (25.8) <sup>f</sup> ; (28.3) <sup>f</sup>	<b>84.1 ± 1.0</b> (81.8) <sup>k</sup> ; (81.4) <sup>f</sup>			164.1 (g) [68]	
<b>2,5-xilenol</b>	302.6	24.2	85.0 ± 0.2	GS	[33]	347.9 [65]	28.5 <sup>x</sup>
95-87-4 C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	<b>298.15</b>	<b>25.1</b> (25.9) <sup>f</sup> ; (28.9) <sup>f</sup>	<b>85.1 ± 0.2</b> (81.9) <sup>k</sup> ; (81.4) <sup>f</sup>			157.1 (g) [68]	

<b>2,6-xilenol</b> 576-26-1 C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	295.2 <b>298.15</b>	21.2 <b>20.6</b> (22.6) <sup>l</sup> ; (22.2) <sup>l</sup>	75.6 ± 0.2 <b>75.5 ± 0.2</b> (78.4) <sup>k</sup> ; (78.3) <sup>l</sup>	GS	[33]	318.8 [65]	156.0 (g) [68]	28.4 <sup>x</sup>
<b>3,4-xilenol</b> 95-65-8 C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	302.5 <b>298.15</b>	26.1 <b>27.0</b> (27.0) <sup>l</sup> ; (28.8) <sup>l</sup>	85.7 ± 0.1 <b>85.8 ± 0.1</b> (84.2) <sup>k</sup> ; (84.4) <sup>l</sup>	GS	[33]	338.5 [2]	163.5 (g) [68]	29.7 <sup>x</sup>
<b>3,5-xilenol</b> 108-68-9 C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	302.5 <b>298.15</b>	25.2 <b>26.1</b> (27.0) <sup>l</sup> ; (27.1) <sup>l</sup>	82.8 ± 0.2 <b>82.9 ± 0.2</b> (84.2) <sup>k</sup> ; (84.4) <sup>l</sup>	GS	[33]	336.8 [2]	152.7 (g) [68]	27.8 <sup>x</sup>
<b>Ácido 3-fenilpropílico</b> 637-44-5 C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	336.2 <b>298.15</b>	34.1 <b>42.1</b> (42.3) <sup>l</sup> ; (42.9) <sup>l</sup>	103.9 ± 0.6 <b>105.0 ± 0.6</b> (105.1) <sup>k</sup> ; (105.0) <sup>l</sup>	ME	[85]	410.5		28.0
<b>Metil 4-cianobenzoato</b> 1129-35-7 C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	320.4 <b>298.15</b>	26.9 <b>31.3</b> (32.9) <sup>l</sup> ; (31.0) <sup>l</sup>	89.2 ± 0.7 <b>89.8 ± 0.7</b> (91.8) <sup>k</sup> ; (92.7) <sup>l</sup>	DM	[86]	340.5		28.0
<b>Ácido trans-cinâmico</b> 140-10-3 C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	340.2 <b>298.15</b>	35.1 <b>43.8</b> (43.0) <sup>l</sup> ; (43.4) <sup>l</sup>	105.0 ± 0.8 <b>106.2 ± 0.8</b> (108.2) <sup>k</sup> ; (108.1) <sup>l</sup>	ME	[87]	408.0		30.0
<b>Monometil ftalato</b> 4376-18-5 C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	345.3 <b>298.15</b>	35.8 <b>46.9</b> (46.3) <sup>l</sup> ; (46.7) <sup>l</sup>	115.9 ± 0.8 <b>117.9 ± 0.8</b> (116.4) <sup>k</sup> ; (119.1) <sup>l</sup>	ME	[88]	357.5		42.0
<b>Monometil isoftalato</b> 1877-71-0 C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	369.2 <b>298.15</b>	38.1 <b>54.6</b> (52.4) <sup>l</sup> ; (56.9) <sup>l</sup>	122.6 ± 1.0 <b>125.6 ± 1.0</b> (119.8) <sup>k</sup> ; (119.1) <sup>l</sup>	ME	[88]	466.7		42.0
<b>Monometil tereftalato</b> 1679-64-7 C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	372.3 <b>298.15</b>	38.8 <b>55.5</b> (53.9) <sup>l</sup> ; (57.6) <sup>l</sup>	121.0 ± 1.0 <b>124.1 ± 1.0</b> (120.6) <sup>k</sup> ; (119.1) <sup>l</sup>	ME	[88]	492.5		42.0
<b>Ácido 2,3-dimetilbenzóico</b> 603-79-2 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	326.6 <b>298.15</b>	35.5 <b>41.4</b> (40.7) <sup>l</sup> ; (42.4) <sup>l</sup>	102.3 ± 0.4 <b>103.3 ± 0.4</b> (101.6) <sup>k</sup> ; (101.7) <sup>l</sup>	ME	[89]	417.6 [90]	216.3 (cr)	33.2 <sup>n</sup>
<b>Ácido 2,4-dimetilbenzóico</b> 611-01-8 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	321.6 <b>298.15</b>	35.4 <b>40.3</b> (39.6) <sup>l</sup> ; (41.3) <sup>l</sup>	102.7 ± 0.3 <b>103.3 ± 0.3</b> (101.0) <sup>k</sup> ; (101.7) <sup>l</sup>	ME	[89]	398.0 [9]	193.0 (cr)	29.7 <sup>n</sup>
<b>Ácido 2,5-dimetilbenzóico</b> 610-72-0 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	324.4 <b>298.15</b>	35.0 <b>40.5</b> (40.0) <sup>l</sup> ; (42.2) <sup>l</sup>	103.6 ± 0.6 <b>104.2 ± 0.6</b> (101.3) <sup>k</sup> ; (101.7) <sup>l</sup>	ME	[89]	406.0 [9]	203.0 (cr)	31.2 <sup>n</sup>
<b>Ácido 2,6-dimetilbenzóico</b> 632-46-2 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	316.8 <b>298.15</b>	33.7 <b>37.5</b> (37.4) <sup>l</sup> ; (38.4) <sup>l</sup>	98.2 ± 0.2 <b>98.8 ± 0.2</b> (98.1) <sup>k</sup> ; (98.6) <sup>l</sup>	ME	[89]	388.0 [9]	204.3 (cr)	31.4 <sup>n</sup>

<b>Ácido 3,4-dimetilbenzóico</b>	336.0	35.8	106.4 ± 0.3	ME	[89]	437.0 [9]	199.7 (cr)	30.7 <sup>n</sup>
619-04-5 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>43.9</b> (43.4) <sup>y</sup> ; (44.9) <sup>y</sup>	<b>105.9 ± 0.3</b> (104.8) <sup>k</sup> ; (104.7) <sup>y</sup>					
<b>Ácido 3,5-dimetilbenzóico</b>	332.0	35.7	100.8 ± 0.3	ME	[89]	443.0 [90]	193.0 (cr)	29.7 <sup>n</sup>
499-06-9 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>42.4</b> (43.7) <sup>y</sup> ; (43.0) <sup>y</sup>	<b>101.7 ± 0.3</b> (105.0) <sup>k</sup> ; (104.7) <sup>y</sup>					
<b>Ácido 2-etilbenzóico</b>	305.7	33.6	100.7 ± 0.4	ME	[91]	338.0 [9]		40.0
612-19-1 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>35.3</b> (36.7) <sup>y</sup> ; (36.6) <sup>y</sup>	<b>100.9 ± 0.4</b> (99.8) <sup>k</sup> ; (100.0) <sup>y</sup>					
<b>Ácido 3-etilbenzóico</b>	309.0	34.2	99.1 ± 0.4	ME	[91]	318.0 [92]		40.0
619-20-5 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>36.4</b> (35.6) <sup>y</sup> ; (34.7) <sup>y</sup>	<b>99.3 ± 0.4</b> (99.2) <sup>k</sup> ; (100.0) <sup>y</sup>					
<b>Ácido 4-etilbenzóico</b>	328.2	33.5	99.3 ± 0.7	ME	[91]	386.2 [93]		40.0
619-64-7 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>39.6</b> (39.4) <sup>y</sup> ; (38.9) <sup>y</sup>	<b>99.9 ± 0.7</b> (101.3) <sup>k</sup> ; (100.0) <sup>y</sup>					
<b>Metil 4-metilbenzoato</b>	285.1	24.7	80.6 ± 0.1	DM	[94]	305.1		30.6
99-75-2 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>22.1</b> (22.4) <sup>y</sup> ; (23.9) <sup>y</sup>	<b>80.2 ± 0.1</b> (79.9) <sup>k</sup> ; (80.0) <sup>y</sup>					
<b>Ácido 3-fenilpropionico</b>	310.2	33.2	102.0 ± 0.7	ME	[95]	321.2		31.0
501-52-0 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>35.9</b> (35.9) <sup>y</sup> ; (36.5) <sup>y</sup>	<b>102.4 ± 0.7</b> (105.4) <sup>k</sup> ; (105.8) <sup>y</sup>					
<b>Ácido 4-etoxibenzóico</b>	361.2	38.1	119.4 ± 1.0	ME	[74]	471.8		40.0
619-86-3 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>52.5</b> (52.6) <sup>y</sup> ; (55.3) <sup>y</sup>	<b>121.9 ± 1.0</b> (122.0) <sup>k</sup> ; (121.9) <sup>y</sup>					
<b>Metil 4-metoxibenzoato</b>	305.9	27.2	86.3 ± 0.8	DM	[79]	321.7		33.0
121-98-2 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>28.7</b> (29.8) <sup>y</sup> ; (28.2) <sup>y</sup>	<b>86.5 ± 0.8</b> (92.0) <sup>k</sup> ; (91.7) <sup>y</sup>					
<b>Ácido 2,3-dimetoxibenzóico</b>	346.2	36.1	115.1 ± 0.3	ME	[96]	394.0		30.8
1521-38-6 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>47.1</b> (53.9) <sup>y</sup> ; (48.1) <sup>y</sup>	<b>116.6 ± 0.3</b> (126.7) <sup>k</sup> ; (128.1) <sup>y</sup>					
<b>Ácido 2,4-dimetoxibenzóico</b>	357.0	38.4	120.5 ± 0.4	ME	[96]	381.0 [9]		49.0
91-52-1 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>52.1</b> (51.5) <sup>y</sup> ; (50.8) <sup>y</sup>	<b>123.2 ± 0.4</b> (123.7) <sup>k</sup> ; (125.1) <sup>y</sup>					
<b>Ácido 2,6-dimetoxibenzóico</b>	367.0	40.4	118.4 ± 0.4	ME	[96]	459.0 [9]		49.0
1466-76-8 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>55.2</b> (54.2) <sup>y</sup> ; (54.4) <sup>y</sup>	<b>121.7 ± 0.4</b> (123.5) <sup>k</sup> ; (122.0) <sup>y</sup>					
<b>Ácido 3,4-dimetoxibenzóico</b>	369.0	40.3	126.1 ± 0.6	ME	[96]	454.0 [9]		52.1
93-07-2 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>57.0</b> (57.2) <sup>y</sup> ; (58.2) <sup>y</sup>	<b>129.4 ± 0.6</b> (128.6) <sup>k</sup> ; (128.1) <sup>y</sup>					



<b>Ácido 3,5-dimetoxibenzóico</b>	365.8	40.0	124.5 ± 0.6	ME	[96]	452.0 [9]	38.6
1132-21-4 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>55.9</b> (57.1) <sup>j</sup> ; (56.9) <sup>j</sup>	<b>127.1 ± 0.6</b> (128.5) <sup>k</sup> ; (128.1) <sup>j</sup>				
<b>N,N-Dimetilbenzamida</b>	306.0	28.2	88.6 ± 0.3				
611-74-5 C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO	<b>298.15</b>	<b>29.7</b> (29.8) <sup>j</sup> ; (28.7) <sup>j</sup>	<b>88.0 ± 0.3</b> (88.1) <sup>k</sup> ; (88.0) <sup>j</sup>	DM	[61]	316.9	30.7
<b>Ácido 4-(dimetilamino)benzóico</b>	380.2	39.7	117.4 ± 0.5				
619-84-1 C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>56.8</b> (57.2) <sup>j</sup> ; (56.7) <sup>j</sup>	<b>120.3 ± 0.5</b> (120.6) <sup>k</sup> ; (119.9) <sup>j</sup>	ME	[47]	512.5	35.0
<b>Metil 4-(metilamino)benzoato</b>	346.8	30.5	105.9 ± 0.4				
18358-63-9 C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>41.2</b> (40.7) <sup>j</sup> ; (41.5) <sup>j</sup>	<b>107.2 ± 0.4</b> (105.0) <sup>k</sup> ; (106.3) <sup>j</sup>	DM	[86]	365.9	27.0
<b>2,3,6-Trimetilfenol</b>	313.2	22.3	85.8 ± 0.6				
2416-94-6 C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	<b>298.15</b>	<b>25.4</b> (26.6) <sup>j</sup> ; (28.6) <sup>j</sup>	<b>86.3 ± 0.6</b> (84.3) <sup>k</sup> ; (84.4) <sup>j</sup>	GS	[97]	332.0 [9]	36.5 <sup>n</sup>
<b>2,4,6-Trimetilfenol</b>	316.9	21.7	81.7 ± 0.3				
527-60-6 C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	<b>298.15</b>	<b>25.2</b> (27.2) <sup>j</sup> ; (27.2) <sup>j</sup>	<b>82.3 ± 0.3</b> (84.6) <sup>k</sup> ; (84.4) <sup>j</sup>	GS	[97]	343.0 [9]	32.2 <sup>n</sup>
<b>Ácido cis-2-metoxicinâmico</b>	345.7	35.5	119.2 ± 0.6				
14737-91-8 C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>47.1</b> (47.3) <sup>j</sup> ; (48.9) <sup>j</sup>	<b>121.2 ± 0.6</b> (121.3) <sup>k</sup> ; (121.2) <sup>j</sup>	ME	[87]	366.8	41.0 <sup>n</sup>
<b>Ácido trans-2-metoxicinâmico</b>	375.1	38.3	124.8 ± 0.6				
6099-03-2 C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>56.4</b> (53.9) <sup>j</sup> ; (57.8) <sup>j</sup>	<b>128.0 ± 0.6</b> (124.3) <sup>k</sup> ; (122.8) <sup>j</sup>	ME	[87]	460.1	41.0 <sup>n</sup>
<b>Ácido trans-3-metoxicinâmico</b>	360.2	37.1	120.8 ± 0.9				
17570-26-2 C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>51.7</b> (51.7) <sup>j</sup> ; (51.5) <sup>j</sup>	<b>123.4 ± 0.9</b> (124.8) <sup>k</sup> ; (125.9) <sup>j</sup>	ME	[87]	391.1	41.0 <sup>n</sup>
<b>Ácido trans-4-metoxicinâmico</b>	376.35	38.9	130.2 ± 1.0				
830-09-1 C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	<b>298.15</b>	<b>58.1</b> (58.7) <sup>j</sup> ; (59.3) <sup>j</sup>	<b>132.3 ± 1.0</b> (132.5) <sup>k</sup> ; (132.4) <sup>j</sup>	ME	[87]	447.3	41.0 <sup>n</sup>
<b>Dimetil isoftalato</b>	302.1	33.6	100.7 ± 0.2				
1459-93-4 C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>34.5</b> (35.0) <sup>j</sup> ; (36.8) <sup>j</sup>	<b>100.9 ± 0.2</b> (100.5) <sup>k</sup> ; (100.4) <sup>j</sup>	ME	[98]	341.2 [99]	42.0
<b>Dimetil tereftalato</b>	321.0	35.1	103.8 ± 0.3				
120-61-6 C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>39.9</b> (39.0) <sup>j</sup> ; (42.9) <sup>j</sup>	<b>104.6 ± 0.3</b> (102.8) <sup>k</sup> ; (100.4) <sup>j</sup>	ME	[98]	413.8 [99]	42.0
<b>Ácido 4-propilbenzóico (ctrl)</b>	339.2	35.0	106.3 ± 0.8				
2438-05-3 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>43.8</b> (44.0) <sup>j</sup> ; (44.9) <sup>j</sup>	<b>108.2 ± 0.8</b> (108.3) <sup>k</sup>	ME	[74]	415.4 [75]	47.0

<b>Ácido 4-propilbenzóico (crlI)</b>									
2438-05-3 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	298.15	43.9	112.2 (112.2) <sup>f</sup>				298.5(Tr) <sup>s</sup> [75]		47.0
<b>Ácido 4-fenilbutírico</b>									
90-27-7 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	316.2 298.15	34.6 38.8 (39.0) <sup>f</sup> ; (42.2) <sup>f</sup>	112.4 ± 1.0 113.0 ± 1.0 (113.1) <sup>k</sup> ; (113.0) <sup>f</sup>				ME [76]	324.2	35.0
<b>Ácido 2,3,4-trimetilbenzóico</b>									
1076-47-7 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	340.4 298.15	37.4 46.2 (45.1) <sup>f</sup> ; (46.9) <sup>f</sup>	108.2 ± 0.3 109.3 ± 0.3 (107.8) <sup>k</sup> ; (107.8) <sup>f</sup>				ME [100]	440.7 [101]	25.4 <sup>n</sup>
<b>Ácido 2,3,5-trimetilbenzóico</b>									
2437-66-3 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	329.1 298.15	36.4 43.0 (42.8) <sup>f</sup> ; (43.2) <sup>f</sup>	105.7 ± 0.3 106.7 ± 0.3 (106.5) <sup>k</sup> ; (107.7) <sup>f</sup>				ME [100]	400.0 [101]	31.0 <sup>n</sup>
<b>Ácido 2,3,6-trimetilbenzóico</b>									
2529-36-4 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	325.2 298.15	34.8 40.5 (40.3) <sup>f</sup> ; (41.1) <sup>f</sup>	103.6 ± 0.3 104.4 ± 0.3 (103.4) <sup>k</sup> ; (104.7) <sup>f</sup>				ME [100]	383.7 [101]	31.0 <sup>n</sup>
<b>Ácido 2,4,5-trimetilbenzóico</b>									
528-90-5 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	335.3 298.15	37.2 45.1 (44.3) <sup>f</sup> ; (46.2) <sup>f</sup>	108.3 ± 0.5 109.6 ± 0.5 (107.3) <sup>k</sup> ; (107.8) <sup>f</sup>				ME [100]	425.0 [9]	35.0 <sup>n</sup>
<b>Ácido 2,4,6-trimetilbenzóico</b>									
480-63-7 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	328.3 298.15	35.6 41.8 (42.7) <sup>f</sup> ; (43.1) <sup>f</sup>	102.5 ± 0.3 103.6 ± 0.3 (104.8) <sup>k</sup> ; (104.7) <sup>f</sup>				ME [100]	427.0 [101]	36.0 <sup>n</sup>
<b>Ácido 3,4,5-trimetilbenzóico</b>									
1076-88-6 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	350.0 298.15	39.2 49.5 (49.5) <sup>f</sup> ; (49.9) <sup>f</sup>	109.3 ± 0.5 109.9 ± 0.5 (111.9) <sup>k</sup> ; (110.8) <sup>f</sup>				ME [100]	488.7 [101]	33.6 <sup>n</sup>
<b>Ácido 3-(2-metoxifenil)propiónico</b>									
6342-77-4 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	339.2 298.15	34.9 44.8 (44.4) <sup>f</sup> ; (46.8) <sup>f</sup>	116.0 ± 0.4 117.8 ± 0.4 (118.1) <sup>k</sup> ; (117.7) <sup>f</sup>				ME [95]	360.5	43.0
<b>Ácido 3-(4-metoxifenil)propiónico</b>									
1929-29-9 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	349.2 298.15	35.7 48.6 (48.6) <sup>f</sup> ; (51.2) <sup>f</sup>	122.3 ± 0.3 124.5 ± 0.3 (124.1) <sup>k</sup> ; (123.6) <sup>f</sup>				ME [95]	376.1	43.0
<b>Metil 4-(dimetilamino)benzoato</b>									
1202-25-1 C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	346.8 298.15	28.9 38.9 (38.8) <sup>f</sup> ; (38.5) <sup>f</sup>	99.0 ± 0.2 100.9 ± 0.2 (100.9) <sup>k</sup> ; (101.3) <sup>f</sup>				DM [86]	371.3	39.0
<b>1,2,4,5-Tetrametilbenzeno</b>									
95-93-2 C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	270.0 298.15	26.1 21.1 (20.9) <sup>f</sup> ; (23.7) <sup>f</sup>	75.2 ± 0.3 74.6 ± 0.3 (72.8) <sup>k</sup> ; (71.7) <sup>f</sup>				ME [102]	352.4 [23]	21.4 <sup>q</sup>
<b>3-Terc-butilfenol</b>									
585-34-2 C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	298.4 298.15	27.6 27.7 (26.6) <sup>f</sup> ; (27.8) <sup>f</sup>	86.0 ± 0.5 86.0 ± 0.5 (83.7) <sup>k</sup> ; (83.9) <sup>f</sup>				GS [103]	319.9	35.7 <sup>n</sup>

<b>4-Terc-butilfenol</b>	313.0	27.2	85.0 ± 0.5	GS	[103]	372.7	228.3 (cr)	35.0 <sup>o</sup>
98-54-4 C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	<b>298.15</b>	<b>30.0</b> (29.6) <sup>f</sup> ; (30.8) <sup>f</sup>	<b>85.9 ± 0.5</b> (85.3) <sup>k</sup> ; (83.9) <sup>f</sup>					
<b>2-Terc-butilhidroquinona</b>	351.0	32.1	101.2 ± 1.3	GS	[104]	350.9		60.0
1948-33-0 C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>42.5</b> (42.3) <sup>f</sup> ; (39.2) <sup>f</sup>	<b>104.4 ± 1.3</b> (107.8) <sup>k</sup> ; (109.5) <sup>f</sup>					
<b>Ácido trans-2,3-dimetoxicinâmico</b>	386.11	39.2	136.6 ± 0.9	ME	[87]	453.8	347.0 (cr) <sup>o</sup>	53.0 <sup>o</sup>
7345-82-6 C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>62.0</b> (63.2) <sup>f</sup> ; (64.4) <sup>f</sup>	<b>141.3 ± 0.9</b> (141.2) <sup>k</sup> ; (140.6) <sup>f</sup>					
<b>Ácido trans-2,4-dimetoxicinâmico</b>	397.6	40.9	144.2 ± 1.3	ME	[87]	462.7	347.0 (cr) <sup>o</sup>	53.0 <sup>o</sup>
16909-09-4 C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>67.4</b> (67.6) <sup>f</sup> ; (69.2) <sup>f</sup>	<b>149.4 ± 1.3</b> (147.4) <sup>k</sup> ; (147.1) <sup>f</sup>					
<b>Ácido trans-2,5-dimetoxicinâmico</b>	383.5	39.5	134.5 ± 1.2	ME	[87]	419.9	347.0 (cr) <sup>o</sup>	53.0 <sup>o</sup>
10538-51-9 C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>61.2</b> (61.3) <sup>f</sup> ; (61.3) <sup>f</sup>	<b>139.0 ± 1.2</b> (140.2) <sup>k</sup> ; (140.6) <sup>f</sup>					
<b>Ácido trans-3,4-dimetoxicinâmico</b>	397.2	40.7	144.9 ± 0.8	ME	[87]	455.2	347.0 (cr) <sup>o</sup>	53.0 <sup>o</sup>
2316-26-9 C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>67.4</b> (68.8) <sup>f</sup> ; (69.1) <sup>f</sup>	<b>150.1 ± 0.8</b> (149.8) <sup>k</sup> ; (150.2) <sup>f</sup>					
<b>Ácido trans-3,5-dimetoxicinâmico</b>	391.2	39.9	136.7 ± 0.5	ME	[87]	450.3	347.0 (cr) <sup>o</sup>	53.0 <sup>o</sup>
16909-11-8 C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>63.5</b> (64.6) <sup>f</sup> ; (64.4) <sup>f</sup>	<b>141.6 ± 0.5</b> (143.7) <sup>k</sup> ; (143.7) <sup>f</sup>					
<b>Ácido 4-butilbenzóico (crl)</b>	341.2	35.2	107.6 ± 0.7	ME	[74]	374.6		46.0
20651-71-2 C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>44.4</b> (44.6) <sup>f</sup> ; (43.2) <sup>f</sup>	<b>109.5 ± 0.7</b> (109.6) <sup>k</sup>					
<b>Ácido 4-butilbenzóico (crl)</b>	20651-71-2					309.6 (Tr) <sup>s</sup> [75]		46.0
C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>44.7</b>	<b>114.2</b> (114.2) <sup>f</sup>					
<b>Ácido 5-fenilaléico</b>	321.2	36.8	118.5 ± 1.1	ME	[76]	332.0		39.0
2270-20-4 C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>42.8</b> (42.9) <sup>f</sup> ; (46.0) <sup>f</sup>	<b>119.4 ± 1.1</b> (119.5) <sup>k</sup> ; (119.4) <sup>f</sup>					
<b>Ácido 2-terc-butilbenzóico</b>	314.6	34.1	99.8 ± 0.8	ME	[105]	341.5 [106]		17.6
1077-58-3 C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>37.5</b> (38.7) <sup>f</sup> ; (36.4) <sup>f</sup>	<b>100.1 ± 0.8</b> (101.9) <sup>k</sup> ; (104.2) <sup>f</sup>					
<b>Ácido 3-terc-butilbenzóico</b>	326.5	36.3	103.0 ± 1.0	ME	[105]	402.5 [106]		17.2
7498-54-6 C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>42.1</b> (42.1) <sup>f</sup> ; (41.7) <sup>f</sup>	<b>103.5 ± 1.0</b> (103.8) <sup>k</sup> ; (104.2) <sup>f</sup>					
<b>Ácido 4-terc-butilbenzóico</b>	334.1	36.9	103.8 ± 1.0	ME	[105]	440.0 [106]		16.7
98-73-7 C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>44.1</b> (44.2) <sup>f</sup> ; (44.3) <sup>f</sup>	<b>104.4 ± 1.0</b> (105.0) <sup>k</sup> ; (104.2) <sup>f</sup>					

<b>Acido 2,3,5,6-tetrametilbenzôico</b>	340.4	37.8	104.6 ± 0.8	ME	[107]	453.0 [9]	231.7 (cr)	35.5 <sup>n</sup>
2604-45-7 C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>46.2</b> (47.3) <sup>f</sup> ; (46.1) <sup>f</sup>	<b>106.4 ± 0.8</b> (111.0) <sup>k</sup> ; (110.8) <sup>f</sup>					
<b>Acido 3-(3,4-dimetoxifenil)propionico</b>	359.0	39.6	140.3 ± 0.8	ME	[95]	370.9		54.0
2107-70-2 C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	<b>298.15</b>	<b>57.0</b> (57.9) <sup>f</sup> ; (60.9) <sup>f</sup>	<b>143.6 ± 0.8</b> (141.0) <sup>k</sup> ; (141.4) <sup>f</sup>					
<b>Pentametilbenzeno</b>	304.7	22.0	77.6 ± 0.4	ME	[102]	328.0 [23]	210.3 (cr)	32.3 <sup>n</sup>
700-12-9 C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	<b>298.15</b>	<b>23.2</b> (22.7) <sup>f</sup> ; (23.8) <sup>f</sup>	<b>77.4 ± 0.4</b> (77.5) <sup>k</sup> ; (77.8) <sup>f</sup>					
<b>2-Tert-butil-4-metilfenol</b>	303.0	25.5	82.6 ± 0.3	GS	[103]	325.9	282.2 (cr)	43.1 <sup>n</sup>
2409-55-4 C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O	<b>298.15</b>	<b>26.4</b> (26.9) <sup>f</sup> ; (26.5) <sup>f</sup>	<b>82.9 ± 0.3</b> (83.8) <sup>k</sup> ; (84.2) <sup>f</sup>					
<b>2-Tert-butil-5-metilfenol</b>	287.0	27.5	80.4 ± 1.3	GS	[103]	295.8	269.4 (cr)	41.1 <sup>n</sup>
88-60-8 C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O	<b>298.15</b>	<b>25.3</b> (25.2) <sup>f</sup> ; (23.1) <sup>f</sup>	<b>79.7 ± 1.3</b> (82.8) <sup>k</sup> ; (84.2) <sup>f</sup>					
<b>1,3,5-Trimetoxicarbonilbenzeno</b>	359.0	37.7	115.9 ± 0.4	ME	[108]	419.4 [109]	306.8 (cr)	46.8 <sup>n</sup>
2672-58-4 C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	<b>298.15</b>	<b>51.0</b> (53.0) <sup>f</sup> ; (50.2) <sup>f</sup>	<b>117.9 ± 0.4</b> (127.9) <sup>k</sup> ; (127.0) <sup>f</sup>					
<b>Acido pentametilbenzôico</b>	354.7	40.1	111.5 ± 1.8	ME	[107]	483.7 [101]	249.7 (cr)	38.2 <sup>n</sup>
2243-32-5 C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>51.7</b> (52.2) <sup>f</sup> ; (51.7) <sup>f</sup>	<b>113.8 ± 1.8</b> (117.5) <sup>k</sup> ; (116.9) <sup>f</sup>					
<b>Hexametilbenzeno</b>	296.4	33.5	85.0 ± 0.2	ME	[102]	438.7 [23]	243.7 (cr)	37.3 <sup>n</sup>
87-85-4 C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	<b>298.15</b>	<b>33.3</b> (32.1) <sup>f</sup> ; (34.0) <sup>f</sup>	<b>85.0 ± 0.2</b> (86.4) <sup>k</sup> ; (83.9) <sup>f</sup>					
<b>1,4-Di-terc-butilbenzeno</b>	310.7	24.2	82.1 ± 0.4	GS	[110]	350.4		47.8 <sup>q</sup>
1012-72-2 C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	<b>298.15</b>	<b>26.5</b> (22.1) <sup>f</sup> ; (27.8) <sup>f</sup>	<b>82.7 ± 0.4</b> (72.8) <sup>k</sup> ; (70.7) <sup>f</sup>					
<b>1,2,4,5-Tetrametoxicarbonilbenzeno</b>	381.0	40.4	140.4 ± 0.8	ME	[108]	416.7 [99]	369.0 (cr)	56.1 <sup>n</sup>
635-10-9 C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub>	<b>298.15</b>	<b>62.7</b> (63.3) <sup>f</sup> ; (64.2) <sup>f</sup>	<b>145.0 ± 0.8</b> (147.6) <sup>k</sup> ; (147.5) <sup>f</sup>					
<b>2,4-Di-terc-butilfenol</b>	307.6	28.6	86.1 ± 0.3	GS	[103]	331.6	359.0 (cr)	54.6 <sup>n</sup>
96-76-4 C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	<b>298.15</b>	<b>30.3</b> (31.0) <sup>f</sup> ; (28.8) <sup>f</sup>	<b>86.7 ± 0.8</b> (89.4) <sup>k</sup> ; (89.8) <sup>f</sup>					
<b>2,6-Di-terc-butilfenol</b>	295.3	27.5	84.7 ± 0.5	GS	[103]	311.4	303.3 (cr)	46.2 <sup>n</sup>
128-39-2 C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	<b>298.15</b>	<b>26.9</b> (26.6) <sup>f</sup> ; (26.6) <sup>f</sup>	<b>84.6 ± 0.5</b> (83.3) <sup>k</sup> ; (83.9) <sup>f</sup>					
<b>2,5-Di-terc-butilhidroquinona</b>	351.0	41.0	118.8 ± 1.7	GS	[104]	496.5		60.0
88-58-4 C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	<b>298.15</b>	<b>52.7</b> (54.1) <sup>f</sup> ; (56.7) <sup>f</sup>	<b>122.0 ± 1.7</b> (117.7) <sup>k</sup> ; (115.3) <sup>f</sup>					

<b>1,3-Di-terc-butil-5-metilbenzeno</b> 15181-11-0 C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	288.0 <b>298.15</b>	26.4 <b>24.4</b> (22.9) <sup>f</sup> ; (24.9) <sup>f</sup>	82.4 ± 0.5 <b>81.8 ± 0.5</b> (76.9) <sup>k</sup> ; (76.8) <sup>f</sup>	GS	[110]	307.6	59.1 <sup>g</sup>
<b>2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol</b> 128-37-0 C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	318.6 <b>298.15</b>	27.0 <b>30.9</b> (31.5) <sup>f</sup> ; (30.0) <sup>f</sup>	86.8 ± 0.5 <b>87.9 ± 0.5</b> (89.7) <sup>k</sup> ; (90.0) <sup>f</sup>	GS	[97]	341.7	52.3 <sup>n</sup>
<b>Pentametoxycarbonilbenzeno</b> 3327-06-8 C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>10</sub>	401.0 <b>298.15</b>	43.2 <b>74.3</b> (74.1) <sup>f</sup> ; (76.2) <sup>f</sup>	160.0 ± 0.8 <b>166.9 ± 0.8</b> (167.6) <sup>k</sup> ; (167.9) <sup>f</sup>	ME	[108]	424.7 [109]	67.3 <sup>n</sup>
<b>Hexametoxycarbonilbenzeno</b> 6237-59-8 C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>12</sub>	412.9 <b>298.15</b>	46.6 <b>74.4</b> (86.3) <sup>f</sup> ; (69.9) <sup>f</sup>	140.7 ± 1.1 <b>151.2 ± 1.1</b> (188.6) <sup>k</sup> ; (188.7) <sup>f</sup>	ME	[108]	463.7 [109]	91.4 <sup>n</sup>
<b>1,3,5-Tri-terc-butilbenzeno</b> 1460-02-2 C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	319.0 <b>298.15</b>	24.6 <b>28.4</b> (28.7) <sup>f</sup> ; (26.6) <sup>f</sup>	80.0 ± 0.3 <b>81.2 ± 0.3</b> (83.5) <sup>k</sup> ; (82.4) <sup>f</sup>	GS	[110]	343.2	62.4 <sup>g</sup>

<sup>a</sup> Temperatura média do intervalo experimental e temperatura de referência ( $T = 298.15 \text{ K}$ );

<sup>b</sup> Resultados publicados pelo autor ou derivados a partir dos resultados originais; alguns resultados foram recalculados através do ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão e temperatura, utilizando o valor de  $\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o$  apresentado na última coluna da tabela; os valores entre parêntesis são valores estimados a  $T = 298.15 \text{ K}$  (os valores em itálico não foram considerados nas equações de estimativa);

<sup>c</sup> Resultados apresentados pelo autor ou corrigidos para  $T = 298.15 \text{ K}$ , utilizando o valor de  $\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o$  apresentado na última coluna da tabela; os valores entre parêntesis são valores estimados a  $T = 298.15 \text{ K}$  (os valores em itálico não foram considerados nas equações de estimativa);

<sup>d</sup> Métodos experimentais utilizados pelos autores: ME, método de efusão de Knudsen por perda de massa; DM, método estático com manómetro de diafragma; GS, método de saturação de gás;

<sup>e</sup> Referências dos resultados experimentais derivados a partir das determinações de pressões de vapor.

<sup>f</sup> Temperatura de fusão apresentada pelo autor ou retirada da literatura (referência indicada perto do valor apresentado);

<sup>g</sup> Valores de capacidades caloríficas nas fases gasosa ou cristalina apresentadas na referência original ou retirados da literatura (referência indicada perto do valor apresentado);

<sup>h</sup> Valores apresentados na referência original ou estimados (indicados no rodapé);

<sup>i</sup>Valores estimados através da equação 4.20;

<sup>j</sup>Valores estimados através da equação 4.19;

<sup>k</sup>Valores estimados através da equação 4.22;

<sup>l</sup>Valores estimados através da equação 4.23;

<sup>m</sup>Valor recomendado;

<sup>n</sup>Valor de  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$  estimado a partir da equação 3.6;

<sup>o</sup>Valor estimado a partir do método de contribuição de grupos recomendados por Domalski e Hearing [114] ou Chickos *et al.*[115];

<sup>p</sup>Valor de  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$  calculado pela diferença entre  $C_{p,m}^o(g) - C_{p,m}^o(cr)$ ;

<sup>q</sup>Valor de  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$  usado implicitamente pelo autor;

<sup>r</sup>O composto é líquido a 298.15 K. O valor apresentado foi calculado a partir de resultados de pressões de vapor determinados por perda de massa, apresentados pelos autores (os resultados determinados por torsão-efusão não foram considerados);

<sup>s</sup>Temperatura de transição de fase cristal (II)–cristal (I);

<sup>t</sup>Valor calculado a partir dos resultados de pressão de vapor corrigidos pelo autor.

<sup>u</sup>Valor estimado de acordo com o valor publicado para o isómero *para* [47];

<sup>v</sup>Valor calculado a partir do valor de  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$  calculado para os ácidos metilnitrobenzóicos [72], considerando a diferença entre  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$  estimado para o ácido *p*-metilbenzóico [47] e o ácido *p*-metoxibenzóico [47].

<sup>x</sup>Valor de  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$  estimado a partir da equação 3.7.

### Referências da Tabela A3

- [1] M. A. V. Ribeiro da Silva, A. I. M. C. L. Ferreira, J. I. T. A. Cabral, A. F. L. O. M. Santos, A. R. G. Moreno, T. L. P. Galvao, I. M. Rocha, P. M. V. Fernandes, S. Q. Salgueiro, V. A. F. de Moura, I. M. S. C. Oliveira, P. C. Coteló, M. R. A. Ribeiro, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 984–991.
- [2] W. E. Acree Jr, *Thermochim. Acta* 189 (1991) 37–56 e referências citadas.
- [3] S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. Klamt, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 499–510.
- [4] J. R. Donnelly, L. A. Drewes, R. L. Johnson, W. D. Munslow, K. K. Knapp, G. W. Sovocool, *Thermochim. Acta* 167 (1990) 155–187.
- [5] V. Rohac, V. Ruzicka, K. Ruzicka, M. Polednicek, K. Aim, J. Jose, M. Zabransky, *Fluid Phase Equilib.* 157 (1999) 121–142.
- [6] J. D. Cox, H. A. Gundry, D. Harrop, A. J. Head, *J. Chem. Thermodyn.* 1 (1969) 77–87.
- [7] R. J. L. Andon, J. F. Councell, J. L. Hales, E. B. Lees, J. F. Martin, *J. Chem. Soc. A* (1968) 2357–2361.
- [8] I. E. Paukov, M. N. Lavrent'eva, M. P. Anisimov, *Zhur. Fiz. Khim.* 43 (1969) 785–787.
- [9] <http://www.sigmaaldrich.com>
- [10] M. A. V. Ribeiro da Silva, A. I. M. L. Ferreira, A. F. L. O. M. Santos, I. M. Rocha, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 1239–1246.
- [11] S. P. Verevkin, C. Schick, *Fluid Phase Equilib.* 211 (2003) 161–177.
- [12] P. R. van der Linde, J. C. van Miltenburg, G. J. K. van den Berg, H. A. J. Oonk, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 164–172.

- [13] M. A.V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, A. I. M. C. Lobo Ferreira, J. A. S. A. Oliveira, A. Cimas, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 12914–12925.
- [14] H. A. J. Oonk, P. R. van der Linde, J. Huinink, J. G. Blok, *J. Chem. Thermodyn.* 30 (1998) 897–899.
- [15] Y. Tozuka, H. Akutsu, Y. Yamamura, K. Saito, M. Sorai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 73 (2000) 2279–2282.
- [16] J. C. van Miltenburg, H. A. J. Oonk, B. J. K. van den Berg, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 84–89.
- [17] M. A. V. Ribeiro da Silva, A. I. M. C. Lobo Ferreira, A. F. L. O. M. Santos, I. M. Rocha, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 169–176.
- [18] <http://www.tcichemicals.com>
- [19] H. A. J. Oonk, A. C. G. van Genderen, J. G. Blok, P. R. van der Linde, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 5614–5618.
- [20] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, A. I. M. C. Lobo Ferreira, A. F. L. O. M. Santos, T. L. P. Galvao, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 496–501.
- [21] D. Wei, K. Jin, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 145–149.
- [22] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, A. I. M. C. Lobo Ferreira, A. F. L. O. M. Santos, T. L. P. Galvao, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 1074–1080.
- [23] E. S. Domalski, E. D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 25 (1996) 1–525, e referências citadas.
- [24] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, A. I. M. C. Lobo Ferreira, J. A. S. A. Oliveira, A. Cimas, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 7909–7919.



- [25] A. I. M. C. L. Ferreira, M. A. V. Ribeiro da Silva, *J. Chem. Thermodyn.* 59 (2013) 94–106.
- [26] S. P. Verevkin, *Thermochim. Acta* 307 (1997) 17–25.
- [27] A. M. Musuc, D. Razus, D. Oancea, *Analele Univ. Bucuresti* 11 (2002) 147–153, citado em: W. Acree Jr, J. S. Chickos, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 39 (2010) 1–942.
- [28] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* 65 (2013) 150–158
- [29] M. A. V. Ribeiro da Silva, L. M. S. S. Lima, L. M. P. F. Amaral, A. I. M. C. Lobo Ferreira, J. R. B. Gomes, *J. Chem. Thermodyn.* 35 (2003) 1343–1359.
- [30] A. Heintz, S. Kapteina, S. P. Verevkin, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 6552–6562.
- [31] M. A. V. Ribeiro da Silva, A. M. V. Reis, M. J. S. Monte, M. S. S. F. Bartolo, J. A. Rodrigues, *J. Chem. Thermodyn.* 24 (1992) 653–659.
- [32] De Kruif C. G., *J. Chem. Thermodyn.* 12 (1980) 243–248.
- [33] R. J. L. Andon, D. P. Biddiscombe, J. D. Cox, R. Handley, D. Harrop., E. F. G. Herington, J. F. Martin, *J. Chem. Soc.* (1960) 5246–5254.
- [34] N. Nichols, I. Wads, *J. Chem. Thermodyn.* 7 (1975) 329–336.
- [35] X. Chen, V. Oja, W. G. Chan, M. R. Hajaligol, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 386–391.
- [36] S. P. Verevkin, S. A. Kozlova, *Thermochim. Acta* 471 (2008) 33–42.
- [37] P. Bret-Dibat, A. Lichanot, *Thermochim. Acta* 147 (1989) 261–271.
- [38] S. P. Verevkin, C. Schick, *Thermochim. Acta* 415 (2004) 35–42.

- [39] H. M. G. de Wit, J. G Bowstra, C. G. de Kruif, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 1470–1475.
- [40] Santos A. F. L. O. M., Ribeiro da Silva M. A. V., *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 4939–4948.
- [41] M-. J. Lee, Y-. K. Chang, H-. M. Lin, C-. H. Chen, *J. Chem. Eng. Data* 42 (1997) 349–352.
- [42] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, I. M. Rocha, A. Cimas, *J. Org. Chem.* 77 (2012) 4312–4322.
- [43] V. Vasylyeva, K. Merz, *Cryst. Growth. Des.* 10 (2010) 4250–4255.
- [44] M. V. Roux, P. Jimenez, J. Z. Davalos, M. Temperado, J. F. Liebman, *J. Chem. Thermodyn.* 35 (2003) 803–81.
- [45] P. Jimenez, M. V. Roux, J. Z. Davalos, M. Temprado, *Thermochim. Acta* 394 (2002) 25–29.
- [46] M. A. V. Ribeiro da Silva, J. M. S. Fonseca, R. P. B. M. Carvalho, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005) 271–279.
- [47] M. J. S. Monte, L. M. N. B .F. Santos, J. M. S. Fonseca, C.A.D. Sousa, *J. Therm. Anal. Calorim.* 100 (2010) 465–474.
- [48] M. J. S. Monte, D. M. Hillesheim, *J. Chem. Thermodyn.* 32 (2000) 1727–1735.
- [49] S. K. Kang, E. T. Samulski, *Liq. Cryst.* 27 (2000) 371–376.
- [50] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, M. J. S. Monte, D. M. Hillesheim, M. C. P. O. Marques, N. F. T. G. Vieira, *J. Chem. Thermodyn.* 31 (1999) 1429–1441.
- [51] D. H. Andrews, G. Lynn, J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* 48 (1926) 1274–1287.
- [52] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 5230–5236.

- [53] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 778–787.
- [54] K. N. Marsh (1987) Recommended reference materials for the realization of physicochemical properties, Blackwell Sci Pub, Oxford .
- [55] M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, M. Fulem, J. M. S. Fonseca, C.A.D Sousa, *J. Chem. Eng. Data* (2006) 51:757–766.
- [56] M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. V. Goncalves, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 472–477.
- [57] M. Temprado, M. V. Roux, J. S. Chickos, *J. Therm. Anal. Calorim.* 94 (2008) 257–262.
- [58] C. G. de Kruif, C. H. D. van Ginkel, *J. Chem. Thermodyn.* 9 (1977) 725–730.
- [59] F. L. Nordstrom, A. C. Rasmuson, *J. Pharm. Sci.* 95 (2006) 748–760.
- [60] M. J. S. Monte, M. V. Goncalves, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 2246–2251.
- [61] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 3507–3512.
- [62] C. G. de Kruif, J. Voogd, J. C. A. Offringa, *J. Chem. Thermodyn* 11 (1979) 651–656.
- [63] S. Gracin, A. C. Rasmuson, *Cryst. Growth. Des.* 4 (2004) 1013–1023.
- [64] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, M. A. R. Matos, V. M. F. Morais, *J. Chem. Thermodyn.* 59 (2013) 222–232.
- [65] M. E. Jamroz, M. Palczewska-Tulinska, D. Wyrzykowska-Stankiewicz, A. M. Szafranski, J. Polaczek, J. C. Dobrowolski, M. H. Jamroz, A. P. Mazurek, *Fluid Phase Equilib.* 152 (1998) 307–326.

- [66] R. J. L. Andon, J. F. Counsell, E. B. Lees, J. F. Martin, C. J. Mash, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 1115–1121.
- [67] L. M. Meva'a, A. Lichanot, *Thermochim. Acta* 158 (1990) 335–345.
- [68] S. A. Kudchadker, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 7 (1978) 417–423.
- [69] M. A. V. Ribeiro da Silva, A. I. M. C. L. Ferreira, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 1096–1110.
- [70] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 160–168.
- [71] M. A. V. Ribeiro da Silva, A. I. M. C. L. Ferreira, L. M. S. S. Lima, S. M. M. Sousa, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 137–145.
- [72] M. J. S. Monte, D. M. Hillesheim, *J. Chem. Thermodyn.* 33 (2001) 103–112.
- [73] M. Colomina, P. Jimenez, M. V. Roux, C. Turrion, *An. Quim.* 82 (1986) 126–130.
- [74] J. M. S. Fonseca, M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 2238–2245.
- [75] M. J. S. Monte, A. R. R. P. Almeida, M. A. V. Ribeiro da Silva, *J. Chem. Thermodyn.* 36 (2004) 385–392.
- [76] M. J. S. Monte, D. M. Hillesheim, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 1601–1604.
- [77] M. Colomina, P. Jimenez, M. V. Roux, C. Turrion, *J. Chem. Thermodyn.* 10 (1978) 661–665.
- [78] G. L. Perlovich, T. V. Volkova, A. N. Manin, A. N. Bauer-Brandl, *J. Pharm. Sci.* 97 (2008) 3883–3896.
- [79] A. R. R. P. Almeida, A. G. Cunha, M. J. S. Monte, M. A. R. Matos, V. M. F. Morais (2013) – artigo em preparação.

- [80] A. R. R. P. Almeida, M. A. R. Matos, M. J. S. Monte, V. M. F. Morais, *J. Chem. Thermodyn.* 47 (2012) 81–89.
- [81] M. J. S. Monte, D. M. Hillesheim, *J. Chem. Thermodyn.* 33 (2001) 745–754.
- [82] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, M. A. R. Matos, V. M. F. Morais, *J. Chem. Thermodyn.* (2013). *In press*. Disponível online desde 11 de Julho de 2013. Doi: 10.1016/j.jct.2013.06.022.
- [83] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* (2012) 53:100–107.
- [84] M. J. S. Monte, A. R. R. P. Almeida, M. A. R. Matos, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 419–423.
- [85] M. J. S. Monte, D. M. Hillesheim, *J. Chem. Eng. Data* 33 (2001) 849–857.
- [86] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte (2013) – artigo em preparação
- [87] M. J. S. Monte, D. M. Hillesheim, *J. Chem. Thermodyn.* 31 (1999) 1443–1456.
- [88] M. J. S. Monte, C. A. D. Sousa, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 2101–2106.
- [89] M. Colomina, P. Jimenez, M. V. Roux, C. Turrion, *J. Chem. Thermodyn.* 16 (1984) 1121–1127.
- [90] B. Belhachemi, W. Ufnalsky, Z. Derriche, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* 93 (1996) 1117–1124.
- [91] M. Colomina, P. Jimenez, R. Perez-Ossorio, C. Turrion, *J. Chem. Thermodyn.* 8 (1976) 439–444.
- [92] M. Crawford, F. H. C. Stewart, *J. Chem. Soc.* (1952) 4443–4447.
- [93] J. S. Chickos, C. M. Braton, D. G. Hesse, J. F. Liebman, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 927–938, e referências citadas.
- [94] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 4862–4867.

- [95] M. J. S. Monte, D. M Hillesheim, *J. Chem. Thermodyn.* 33 (2001) 837–847.
- [96] M. Colomina, P. Jimenez, M. V. Roux, C. Turrion, *J. Chem. Thermodyn.* 17 (1985) 1091–1096.
- [97] S. P. Verevkin, *J. Chem. Thermodyn.* 31 (1999) 1397–1416.
- [98] M. V. Roux, P. Jimenez, J. Z. Davalos, C. Turrion, H. Y. Afeefy, J. F. Liebman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 887–890.
- [99] W. E. Acree Jr., *Thermochim. Acta* 219 (1993) 97–104 e referências citadas.
- [100] M. Colomina, P. Jimenez, M. V. Roux, C. Turrion, *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 1139–1144.
- [101] Properties of organic compounds Web version 6.0, Chapman & Hall/CRC Press, 1982–2005.
- [102] M. Colomina, P. Jimenez, M. V. Roux, C. Turrion, *J. Chem. Thermodyn.* 21 (1989) 275–281.
- [103] S. P. Verevkin, *J. Chem. Thermodyn.* 31 (1999) 559–585.
- [104] S. P. Verevkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 127–131.
- [105] M. Colomina, P. Jimenez, R. Perez-Ossorio, C. Turrion, *J. Chem. Thermodyn.* 11 (1979) 1179–1184.
- [106] <http://www.synquestlabs.com>
- [107] M. Colomina, P. Jimenez, R. Perez-Ossorio, M. V. Roux, C. Turrion, *J. Chem. Thermodyn.* 20 (1988) 575–580.
- [108] P. Jimenez, V. Menéndez, M. V. Roux, C. Turrion, *J. Chem. Thermodyn.* 27 (1995) 679–683.

- [109] Y. Dozen, H. Fujishima, H. Shingu, *Thermochim. Acta* 25 (1978) 209–216.
- [110] S. P. Verevkin, *J. Chem. Thermodyn.* 30 (1998) 1029–1040.
- [111] J. S. Chickos, D. G. Hesse, J. F. Liebman, *Struct. Chem.* 4 (1993) 261–269.
- [112] S. P. Verevkin; Comunicação pessoal transmitida ao orientador.
- [113] K. Maartmann-Moe, *Acta Cryst.* 19 (1965) 155–157.
- [114] E. S. Domalsky, E. D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22 (1993) 805–1159.
- [115] J. S. Chickos, D. G. Hesse, J. F. Liebman, *Struct. Chem.* 4 (1993) 261–269.

